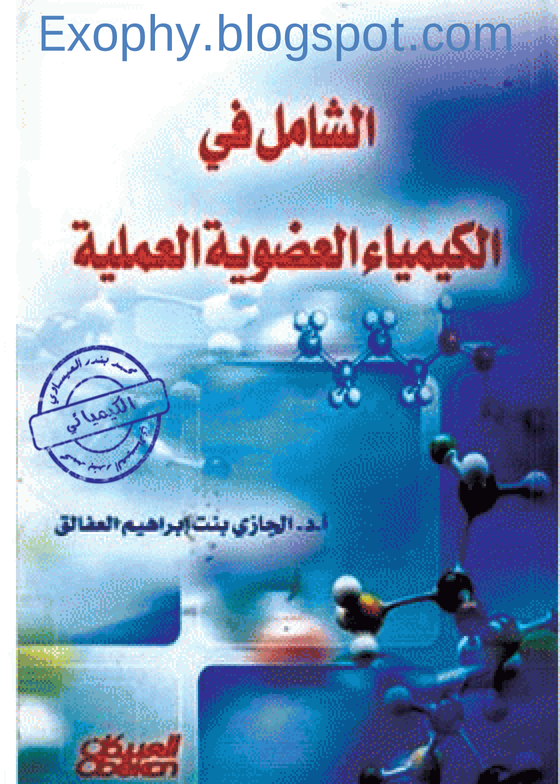

Exophy.blogspot.com
الشامل في
الكيمياء العضوية العملية
الكيميائي
أ.د. الجازي بنت إبراهيم العقالق

مقدمة

إن النقص الشديد في الكتب العربية الجامعية المتخصصة في العلوم البحتة يستدعي الاهتمام من أساتذة الجامعات لإيجاد مثل هذه الكتب ، ومن هنا كان التفكير في إعداد هذا الكتاب الذي يرفد حقلاً من حقول الكيمياء العضوية العملية ، وبما أن الكتب العربية المتوفرة في وطننا الغالي لا تغطي جميع مفردات مناهج الكيمياء العضوية العملية في الكليات والمعاهد العليا ، لذا كانت الغاية تأليف كتاب يغطي أغلب مفردات مناهج هذا العلم ، فضلاً عن افتقار المكتبة العربية إلى مثل هذا النوع من الكتب.

قد حاولت أن يكون أسلوب هذا الكتاب مبسطاً قدر الإمكان ، مع الشرح الكافي لإبراز الفكرة الأساسية للموضوع.

يقع هذا الكتاب في سبعة فصول، تناولت الفصول الثلاثة الأولى التعريف بالأدوات والأجهزة التي يحويها معمل الكيمياء العضوية، الثوابت الفيزيائية والقياسات الطيفية للمركبات العضوية، تقنية وفصل المواد العضوية. وخصص الفصل الرابع والخامس للكشف عن المجموعات الوظيفية، إستراتيجية التعرف عليها وتحضير بعض مشتقاتها. أما الفصل السادس فخصص للتحليل الوصفي للمخاليط العضوية، ثم الفصل السابع فقد خصص لتحضير الحلقيات غير المتجانسة وبعض التحضيرات لصناعية.

وإني إذ أتقدم بهذا الجهد المتواضع لطلبة الكليات آمل أن أكون قد وفقت فيما اصبوا إليه من تحقيق الأهداف المنشودة وأن ينفع به هؤلاء الطلبة ويكون عوناً لزملائي من أعضاء هيئة التدريس.

المؤلفة ...

الاحتياطات والسلامة في المعمل

- احتياطات عامة.
- الاحتياطات والسلامة في المعمل.

احتياطات عامة:

1. لا يجوز الحضور إلى المعمل إلا في الساعات المخصصة وفي وجود المشرف المختص.
2. تلبس نظارات السلامة، وفي حالة استخدام العدسات اللاصقة، تقرأ الحماية الشخصية (ص 4).
3. يمنع الأكل والشرب في المعمل.
4. إذا كان لديك أي شك حول طريقة التجربة أو إجراءات السلامة فيها، فلابد من الاستفسار من المشرف قبل العمل.
5. ضرورة معرفة علامات السلامة الملصقة في المعمل وعلى العبوات الكيميائية وإتباع إرشاداتها.

الاحتياطات والسلامة في المعمل:

الكيمياء العضوية العملية مهنة آمنة إذا تم التعامل معها بحرص، فمعظم المواد المستخدمة في الكيمياء العضوية قابلة للاشتعال، أو سامة، أو الاثنين معاً.

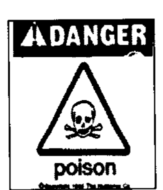


مخاطر الكيماويات:

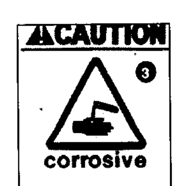
عادة تختار التفاعلات الكيماوية غير السامة في التدريس قدر الإمكان ولكن لابد من إتباع الآتي:

1. عند التعامل مع الكيماويات يجب أن تكون بعيداً من الفم و الجلد والعين والملابس.
2. تجنب استنشاق البخار أو غبار المواد المتطاير
3. لا تتذوق أي شيء في المعمل.

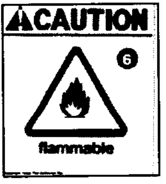
بعض علامات السلامة:



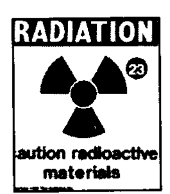
سامة



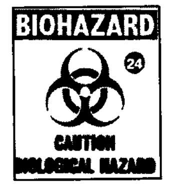
مسببة للتآكل



قابل للاشتعال



مواد مشعة



مواد حيوية خطرة



البس واقي الوجه



البس واقي العين أو الوجه



البس واقي الأذن

البس واقي اليد



البس نظارة السلامة



طفاية حريق



الإسعافات الأولية



غسيل العين



دش السلامة

الحماية الشخصية:

1. **العين:** تلبس النظارات الواقية، وفي حالة استخدام العدسات اللاصقة لابد من توخي الحرص الشديد لمنع دخول أي مادة داخل العين. فالمواد الكيماوية السامة أو الحارقة أو الضارة تخترق العدسة بسرعة ويكون الغسيل في هذه الحالة مستحيلاً.
2. **اليد:** التدريب الجيد على تناول الكيماويات والأدوات المعملية يساعد على اكتساب مهارة استخدامها وعلى أي حال عند تناول المواد السامة، الحارقة أو الضارة من الأفضل استخدام أدوات الوقاية مثل النظارات والقفازات... إلخ.
3. **الملابس:** لابد من لبس بالطو المعمل فهو يساعد على الحماية نوعاً ما، إضافة إلى عدم الحاجة إلى التغيير اليومي للملابس.

محاذير عامة:

1. لا تسخن المواد الكيماوية أو تخلط أو تصب أو ترج قريباً من الوجه، كما أن الزجاجة الكيماوية لابد أن تكون فوهتها بعيدة عن الوجه والجسم.
2. لا تسحب السوائل بالماصة عن طريق الفم، بل يستخدم معبئ الماصة.
3. كن حذراً مع الحوامض والقواعد القوية، خاصة عند التسخين، ولا تضف أبدا الماء إلى الأحماض أو القواعد المركزة.
4. يتم التعامل مع المواد التي تعطي أبخرة ضارة في دولاب ساحب للأبخرة فقط، مع لبس القفاز الحامي، ومن هذه المواد انهدريد حمض الخليك و البرومين و هاليد الفوسفور و جميع كلوريدات الأحماض و حمض النيتريك المدخن و محلول الأمونيا المركز و الأمونيا و ثاني أكسيد الكبريت ومواد أخرى يُسأل عنها عند أول استخدام لها.

مخاطر الحريق:

معظم السوائل والمذيبات متطايرة وقابلة للإشتعال و بعضها يكون فوق أكسيدات قابلة للإنفجار عندما تتعرض للهواء وهذه بعض المحاذير العامة التي تساعد على تجنب الحرائق.

1. لا تستخدم اللهب مطلقاً في تسخين السوائل العضوية حتى الكميات البسيطة، يستخدم بدلاً من ذلك الحمام المائي و الحمام الزيتي أو المعطف الكهربائي، ويراعى الحرص على تناول الإيثر و الإيثر البترولي وثاني كبريتيد الكربون فهي مواد متطايرة ودرجات اشتعالها منخفضة.
2. لا تسخن السوائل العضوية في دوارق مفتوحة بل يستخدم المكثف، كذلك الحال عند تبخير المذيب لتخليص الناتج منه قد يستخدم المبخر الدوار في هذه الحالة.
3. لا تسخن في نظام مغلق من أي نوع.
4. قبل استخدام الإيثر أو أي مادة متطايرة تأكد من إغلاق اللهب أو أي مصدر للاشتعال حولك أو حتى في المحيط المجاور ومن المفضل العمل في دولاب ساحب للغازات بدلاً من طاولة العمل.
5. تكون بعض المواد مثل: الإيثر والهيدروكربونات وفوق الأكاسيد قابلة للانفجار عند تخزينها، ولذا تحفظ في مكان بارد وتفحص من حين لآخر، كما أن تقطير المذيبات المكونة لفوق الأكاسيد خطر جدا، حيث تنفجر عند تسخينها ولذلك قبل إجراء هذه العملية لابد من الكشف عن وجود فوق أكسيد.

التجارب التي تتطلب استخدام الضغط أو التفريغ:

1. يوضع مجفف التفريغ في أثناء التشغيل في غرفة أو صندوق آمن.
2. لا تستخدم الدوارق مسطحة القاعدة في التفريغ عدا دورق بوخنر.

3. توضع دوارق التفريغ في أثناء العملية خلف حاجز شفاف، ولا تستخدم الدوارق المخدوشة.

الفصل الأول

الأدوات والأجهزة المستخدمة

في مختبرات الكيمياء العضوية

- الأدوات الزجاجية.
- الأدوات المعدنية البسيطة.
- الأجهزة.
- أدوات هامة أخرى.

Exophy.blogspot.com

الفصل الأول
الأدوات والأجهزة المستخدمة
في مختبرات الكيمياء العضوية

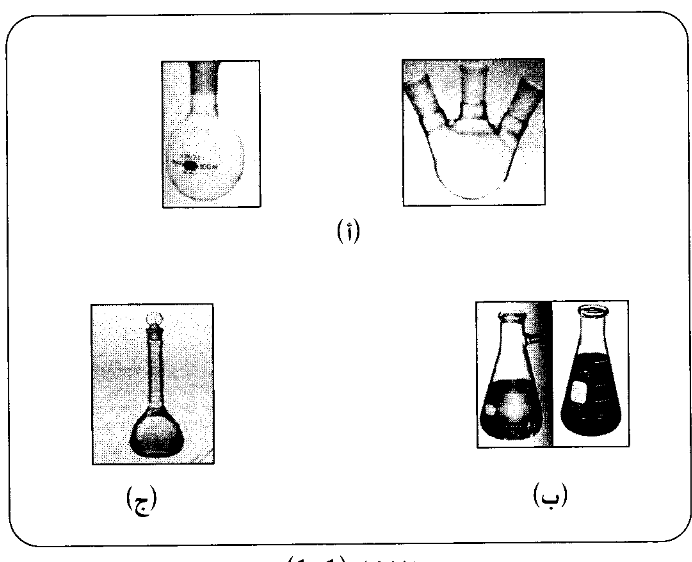
تتطلب طرق التحضير أو تنقية المواد أو فصلها إلى غير ذلك من التقنيات المعملية في معامل الكيمياء العضوية التعامل مع أدوات زجاجية وأجهزة وتطبيق تقنيات معينة، بعدها يصبح الطالب متمكناً من تناول واستخدام هذه الأدوات والأجهزة:

الأدوات الزجاجية:

الدوارق:

تتخذ الدوارق أشكالاً وأحجاماً مختلفة حسب الاستخدام، فمنها ما هو مستدير القاع، وتستخدم للغليان والتقطير، وقد يحتوي بعضها على أكثر من فتحة لتركيب مكثف وقمع تنقيط ومقلب شكل (1–1–أ).

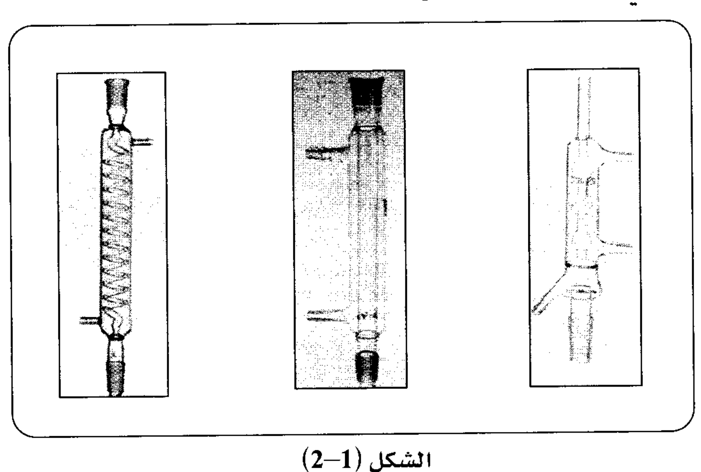
دوارق مخروطية (Erlenmyer) وتستخدم في الخلط والمعايرة، منها ما يحتوي على فتحة جانبية تستخدم في الترشيح، حيث توصل هذه الفتحة بمضخة لسحب الرشيح شكل (1–1–ب) أما لتحضير المحاليل العيارية فتستخدم الدوارق القياسية شكل (1–1–ج).



الشكل (1−1)

المكثفات:

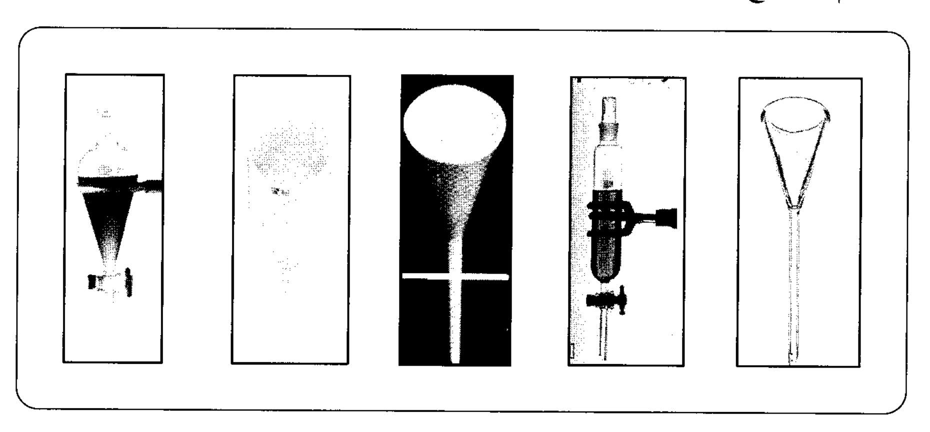
وتستخدم للغليان أو التقطير، حيث تثبت على الدوارق المستديرة السابقة الذكر، وتتخذ أشكالاً مختلفة في الأنبوبة الداخلية، حيث تكون على شكل مستقيم أو حلزوني كما في الشكل (1−2).



الشكل (1−2)

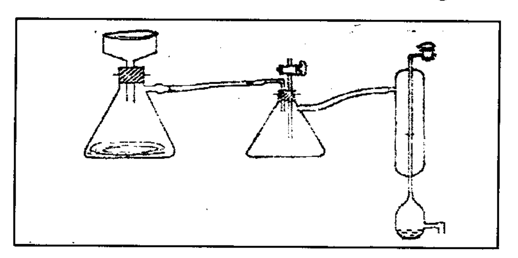
الأقماع:

يستخدم القمع (أ) للترشيح العادي، بينما في حالة التنقيط أو الفصل فيستخدم (ب) و(ج)، ويسمى القمع (د) قمع بوخنر لجمع أكبر قدر من المادة الصلبة بعد تحضيرها وترشيح السائل عنها، وهو مصنوع من البورسلان وبه ثقوب في القاع حيث تسد بورقة ترشيح، ويثبت هذا القمع على حلقة من المطاط فوق فوهة دورق بوخنر، أما قمع هيرش شكل (هـ) فهو مشابه لقمع بوخنر عدا أن شكله مخروطي ويستخدم لترشيح المواد قليلة الكمية، شكل (1–3).



الشكل (1–3)

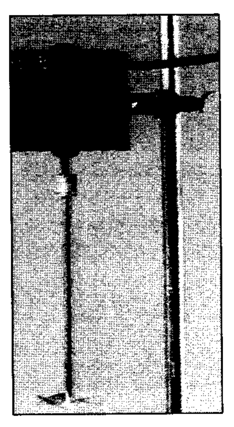
وفي الحالتين الأخيرتين يستخدم في الترشيح مضخة مائية توصل بدورق الترشيح عن طريق مصيدة، شكل (1–4).



الشكل (1–4)

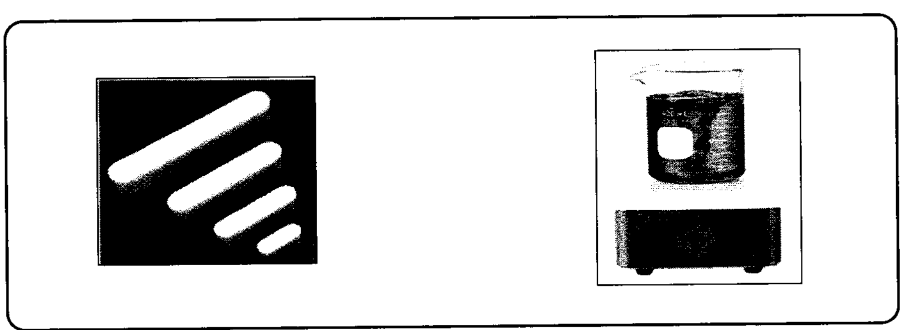
المقلبات:

تصنع المقلبات بصورة عامة من الزجاج، إلا أن هناك ما هو مصنوع من سبائك غير قابلة للصدأ شكل (1–5– أ)، ومنها ما هو مصنوع من التيفلون، ويختلف الجزء السفلي من المقلب حسب كمية المخلوط المراد تقليبه أو حجم الدورق.



الشكل (1–5– أ)

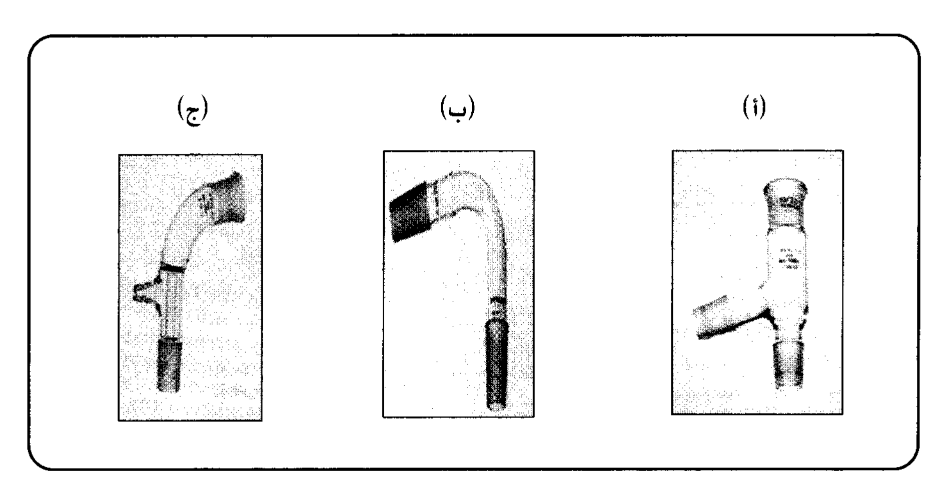
كما أن هناك مقلبات مغناطيسية، وهي مكونة من قطعة مغناطيسية مغطاة بالزجاج أو البولي بروبيلين أو التيفلون توضع في الدورق، تدور بواسطة توليد حقل مغناطيسي كهربي من جهاز يوضع أسفل الدورق، شكل (1–5– ب).



الشكل (1–5– ب)

التوصيلات:

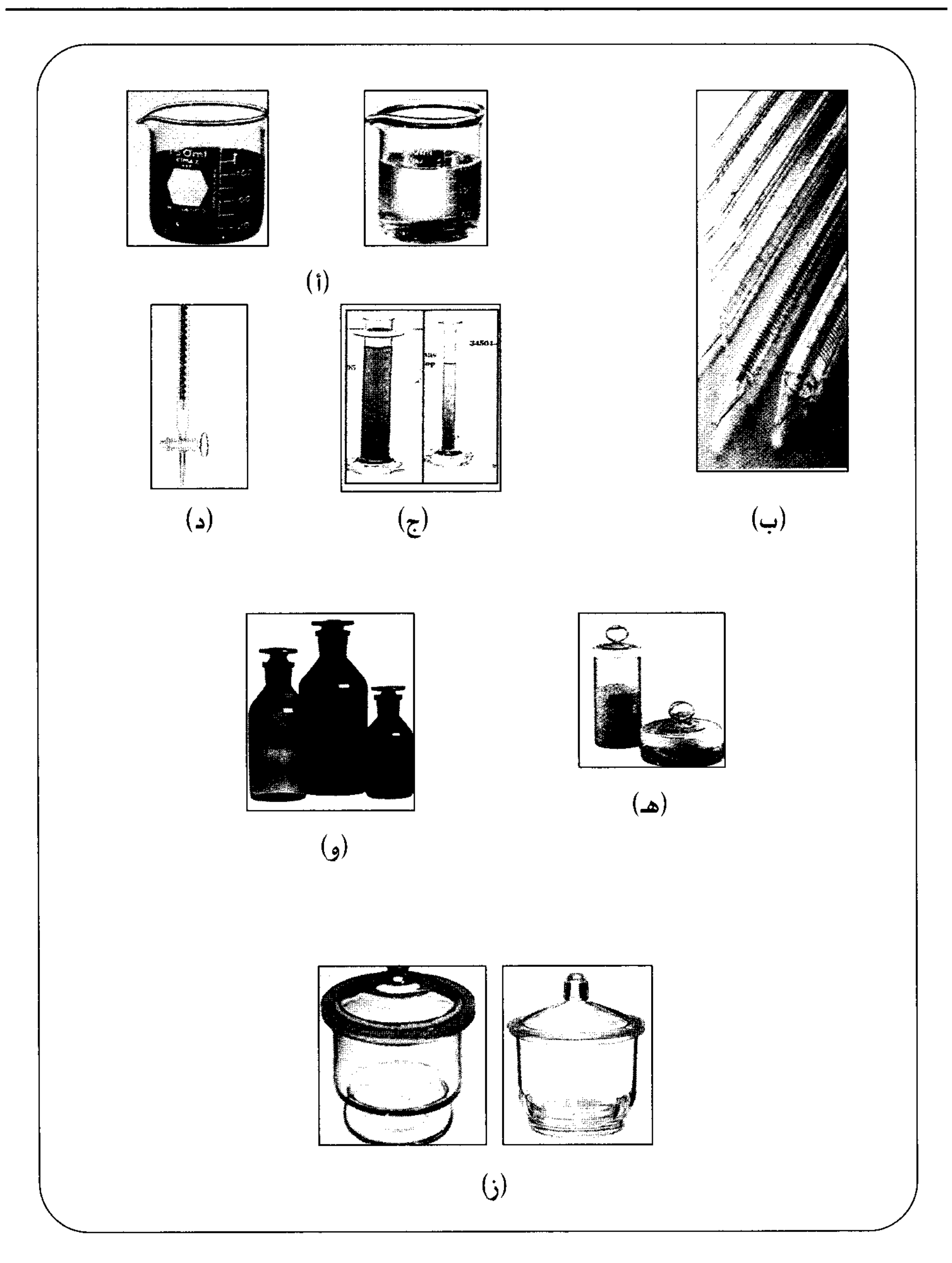
يستعان بوصلات مختلفة الأشكال لربط الأجهزة الزجاجية، فمثلاً تستخدم الوصلة (أ) و(ب) بين المكثف ودورق الاستقبال في جهاز التقطير، كما تستخدم الوصلة (ج) بين المكثف ودورق التقطير إضافة إلى وصلات أخرى مختلفة شكل (1—6).



الشكل (1—6)

هناك الكثير من الزجاجيات الهامة شكل (1—7) مثل: الكؤوس الزجاجية.......

(أ) لإذابة مادة صلبة في سائل أو لخلط مادتين، الماصات (ب)، المخابير(ج) وتستخدم لأخذ أحجام معلومة، السحاحة (د) وتستخدم في المعايرات، زجاجات الوزن (هـ)، زجاجات الكواشف الكيميائية (و) والمجففات (ز).

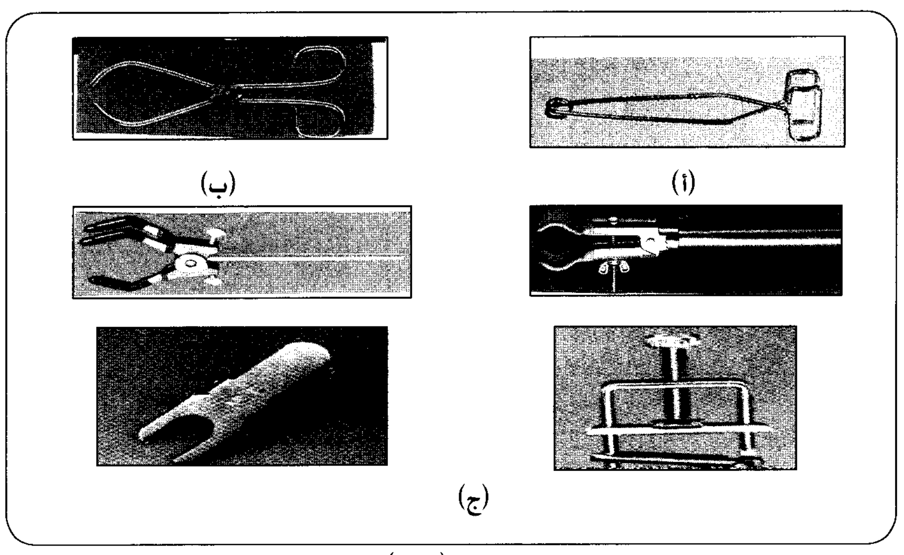


الشكل (1–7)

الأدوات المعدنية البسيطة:

المواسك:

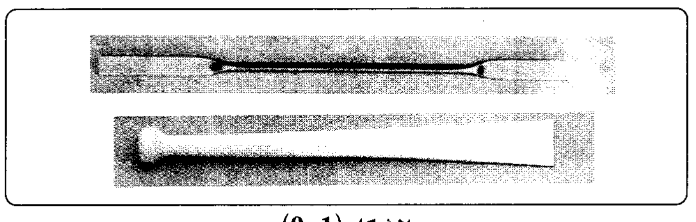
ومنها مواسك للأنابيب (أ)، مواسك للبواتق والكؤوس (ب) وهناك مواسك مختلفة لأغراض معملية أخرى شكل (1–8)



الشكل (1–8)

ملاعق:

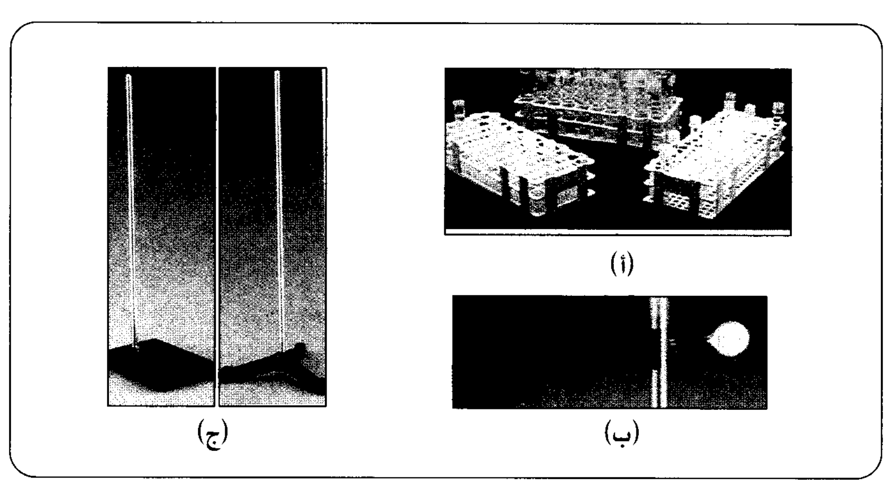
وتستخدم لحمل المواد في أثناء الوزن أو لأغراض أخرى، وتتخذ أشكالاً وأحجاماً مختلفة، شكل (1–9).



الشكل (1–9)

الحوامل المعدنية:

تستخدم لحمل الأنابيب (أ)، أو لحمل الدوارق في أثناء التسخين (ب)، أو عمودية لتثبيت السحاحات وأعمدة أو دوارق الفصل.

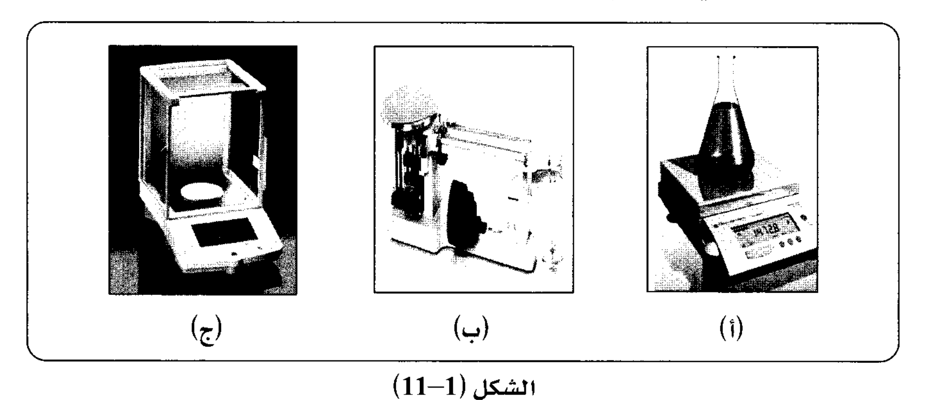


الشكل (1–10)

الأجهزة:

1. الموازين:

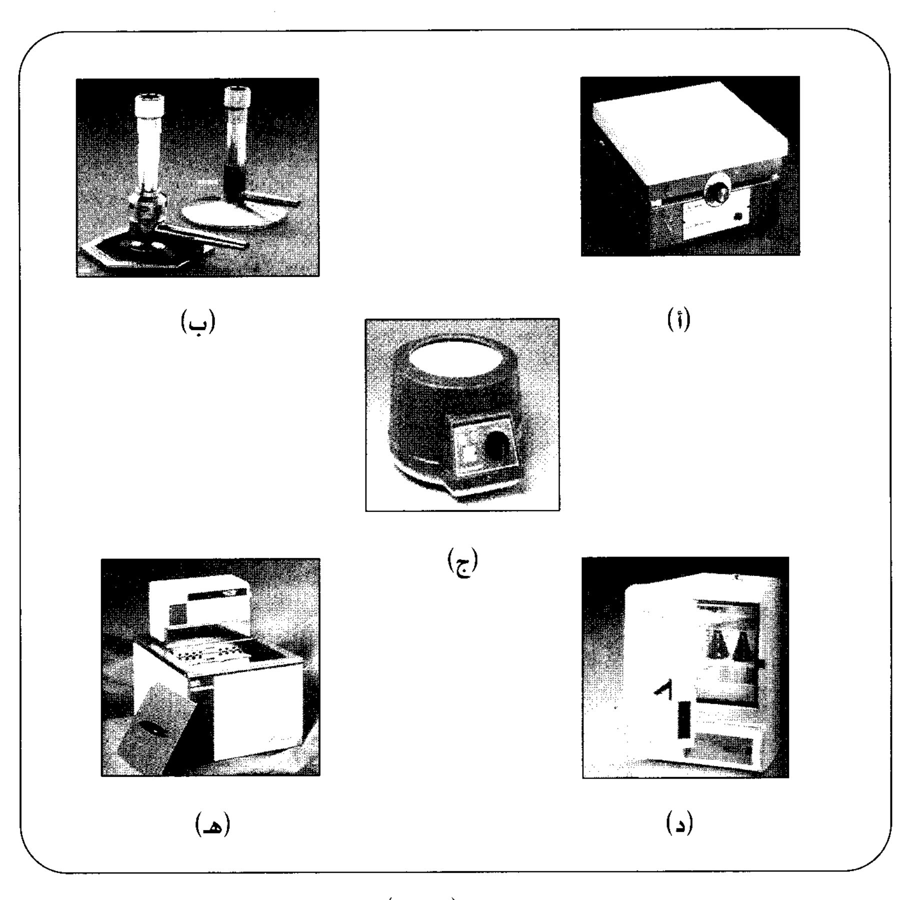
منها الكهربائي والعادي، وتتفاوت في تحملها وحساسيتها، شكل (1–11)



الشكل (1–11)

2. أجهزة التسخين:

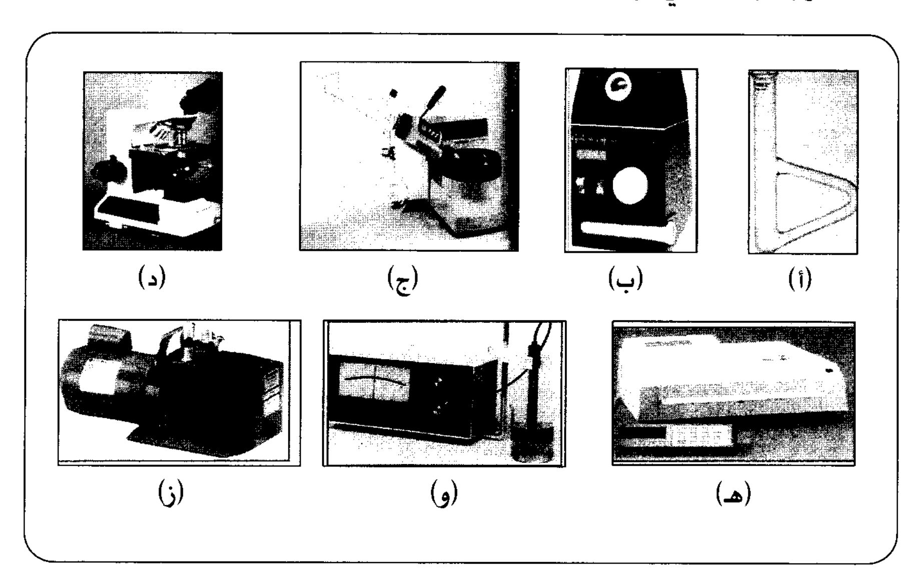
تختلف أنواعها وأشكالها حسب استخدامها شكل (1-12)، فمثلاً السخان ذو السطح الساخن (أ) يستخدم لغليان السوائل والمحاليل على نطاق واسع، مصباح بنزن (ب) الذي يصدر لهباً، لا يستخدم للسوائل القابلة للاشتعال، هناك أيضاً سخانات المعطف الكهربائي (ج)، والفرن الكهربائي (د) وتستخدم لأغراض التسخين والتجفيف الحمامات المائية (هـ).



الشكل (1-12)

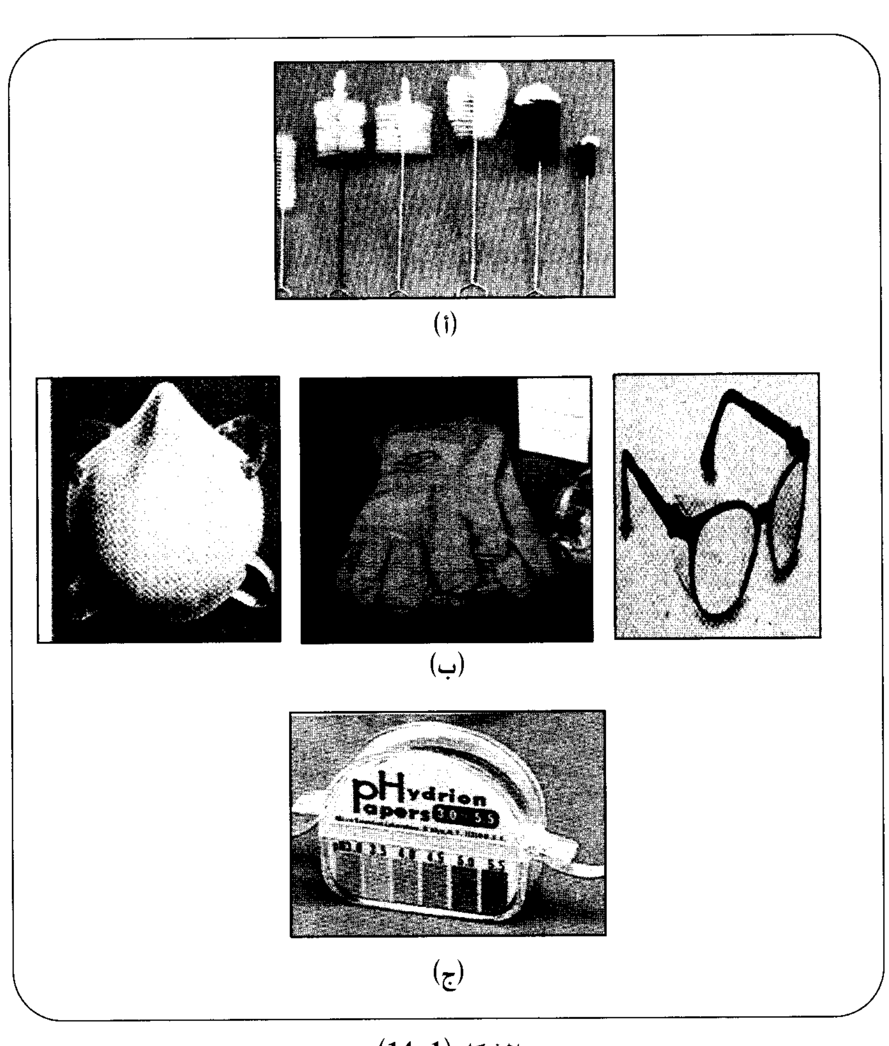
أجهزة متنوعة تستخدم في معامل الكيمياء العضوية لأغراض مختلفة، شكل (1–13) مثل:

- جهاز قياس درجة الانصهار.منها العادي (أ) والكهربائي (ب).
- جهاز التبخير الدوار: ويستخدم لتبخير المذيبات من محاليلها بمساعدة التبخير على حمام مائي كهربائي ومضخة مائية أو زيتية (ج).
- المجهر: وله استخدامات مختلفة منها التعرف على الشكل البلوري لبعض المركبات (د).
- جهاز قياس الرقم الهيدروجيني (هـ).
- مضخات: وهي متنوعة منها الزيتية والهوائية (و).
- المطياف: ويستخدم لقياس الامتصاص الضوئي سواء في منطقة المرئي أو فوق البنفسجي (ز).



الشكل (1–13)

يوضح الشكل (1–14) أدوات هامة لا يستغني عنها معمل الكيمياء العضوية، منها أدوات تساعد في تنظيف الزجاجيات كفرش الغسيل (أ)، أدوات السلامة مثل: النظارات، الكمامات والقفازات (ب)، كما يبين الشكل (ج) أو راق تباع الشمس وأوراق الترشيح وأوراق الرقم الهيدروجيني والخرز الزجاجي الذي يستخدم لتنظيم الغليان.



الشكل (1–14)

تقرير عملي (1)

الأدوات والأجهزة المستخدمة في مختبرات الكيمياء العضوية

التمرين (1):

دوِّني في القائمة (ب) مجال استخدام الزجاجيات والأدوات المدونة في القائمة (أ):

(أ)	(ب)
الخرز الزجاجي	
الملعقة	
الدورق العياري (القياسي)	
الدورق المخروطي	
الدورق ذو الفتحة الجانبية	
المكثف	
قمع بوخنر	

التمرين (2):

حددي في القائمة ب مجال استخدام الأجهزة الآتية:

(أ)	(ب)
السخان ذو السطح الساخن	
الحمام المائي	
جهاز التبخير الدوار	
المطياف	

الفصل الثاني

الثوابت الفيزيائية والقياسات الطيفية للمركبات العضوية

- درجة الانصهار.
- درجة الغليان.
- الكثافة.
- معامل الانكسار.
- النشاط الضوئي.
- الوزن الجزيئي.
- القياسات الطيفية.

الفصل الثاني
الثوابت الفيزيائية والقياسات الطيفية للمركبات العضوية

يلزم للتعرف على تركيب المادة العضوية تعيين ثوابتها الفيزيائية مثل درجة الانصهار، درجة الغليان، النشاط الضوئي، معامل الانكسار والكثافة. ولابد من أن تكون المادة نقية جداً عند قياس هذه الثوابت (كما سيأتي في الفصل الثالث) حتى يمكن تمييزها من بين ملايين المواد.

درجة الانصهار Melting point:

تعد درجة انصهار المادة من أكثر الثوابت الفيزيائية التي تساعد في التعرف وقياس نقاوة المركب العضوي، وهي درجة الحرارة التي يوجد عندها الطور السائل والصلب للمركب في حالة توازن.

جهاز قياس درجة الانصهار:

يستخدم لقياس درجة الانصهار عموماً نوعان من الأجهزة:

1. قالب معدني يسخن كهربائياً، وتسمى طريقة القياس في هذه الحالة بالطريقة المجهرية (microscopic method)، ويكون شكل الجهاز كما في الباب الثاني شكل (2–14–ب).

2. حمام سائل يسخن باللهب، وتسمى هذه الطريقة طريقة الأنبوبة الشعرية (capillary tube method)، وعادة ما تكون السوائل المستخدمة في هذه

الطريقة حمض كبريتيك مركزاً أو بارافين سائلاً، وحديثاً استخدم زيت السليكون (أ).

طريقة القياس:

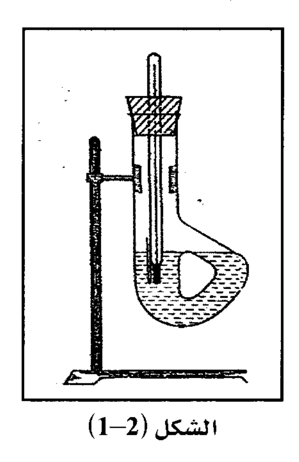
يعبأ قليل من مسحوق المادة الصلبة الناعم في أنبوبة شعرية طولها حوالي 8 cm، وقطرها 1 mm مغلق أحد طرفيها، طريقة تعبئة المادة يكون من الطرف المفتوح، حيث تدفع المادة إلى هذه الفتحة بحيث يكون وضع الأنبوبة مقلوباً، ثم تعدل الأنبوبة بوضع رأسي بين الحين والآخر لإنزال المادة إلى مقر الأنبوبة، تثبت الأنبوبة بالثرمومتر بحيث تلامس مستودع الترمومتر ويغمس الاثنان في الحمام السائل (الذي يكون في ثلاثة أرباع الإناء) بحيث يكون الجزء الملحوم للأنبوبة عند منتصف المستوى وتربط بماسك لا يتأثر بالسائل، يلاحظ أن تكون فتحة الأنبوبة فوق مستوى سطح السائل، ثم يغطى الإناء الذي يكون عبارة عن أنبوبة عادية أو أنبوبة ثييل (Thiele's tube) شكل (2–1) بحيث ينفذ الترمومتر من الغطاء. يسخن الحمام ببطء حتى وصول درجة الحرارة إلى أقل من درجة انصهار المادة ويكون التسخين بحيث يكون معدل ارتفاع الحرارة 1–2°C كل دقيقة، إذا لم تكن درجة انصهار المادة معروفة تجرى التجربة أولاً بصورة سريعة حتى تحدد تقريبياً، ثم يبرد الجهاز ويعاد قياسها مرة أخرى كما سبق، تسجل الدرجة التي تبدأ عندها المادة في الانصهار وكذلك الدرجة التي تحولت عندها المادة الصلبة إلى سائلة، يلاحظ أنه عند قياس درجة انصهار المواد التي يحدث لها انحلال بالتسخين لتأثرها بالهواء بحيث تقاس في أنبوبة ملحومة الطرفين وفي جو خامل.

درجة انصهار مخلوط (Mixed Melting Point):

قد يؤدي وجود بعض الشوائب في المادة العضوية إلى خفض درجة انصهارها، لذا تستخدم هذه الطريقة والتي تفيد في المخاليط:

إثبات تماثل مادتين لهما درجة الانصهار نفسها أو العكس.

تأكيد صحة مادة صلبة مجهولة قد حدد اسمها بصورة مؤقتة.



الشكل (2–1)

وفي الحالة الأولى يخلط جزءان متساويان (1:1) من المادتين، وتسجل درجة انصهار المخلوط، فإذا كانت غير منخفضة عن درجة انصهار كل من المادتين فهذا دليل على أن المادتين مختلفتان. وفي الحالة الثانية بنفس الطريقة يخلط جزءان متساويان من المادة المجهولة، فإن كانت الدرجة نفسها للمادة المعروفة تكون المادتان متماثلتين.

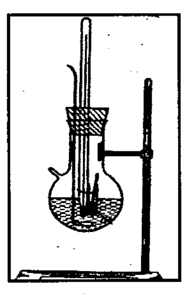
درجة الغليان Boiling Point:

تعد معرفة درجة غليان سائل من المعلومات المهمة لتمييز مركب عضوي. وتعرف درجة الغليان بأنها الدرجة التي يتساوى فيها ضغط بخار السائل مع الضغط الجوي.

طريقة القياس:

يتكون جهاز القياس شكل (2–2) من دورق زجاجي يحتوي على فتحة جانبية (لتحرير الهواء الموجود في الدورق) ويشمل الدورق على ترمومتر ومقلب وأنبوبة صغيرة

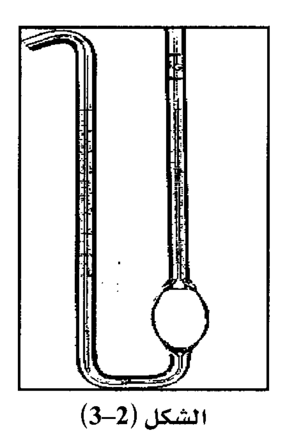
(عبارة عن أنبوبة احتراق تحتوي على أنبوبة شعرية ملحومة من أحد طرفيها)، الحمام السائل المستخدم هو نفس السائل الموجود في أنبوبة الاحتراق، ويصل إلى حوالي منتصفها، توضع الأنبوبة الشعرية في أنبوبة الاحتراق بحيث تكون نهايتها الملحومة إلى أعلى، تربط الأنبوبة بحيث تكون ملامسة لمستودع الترمومتر ثم توضع هذه المحتويات في الحمام السائل بحيث يكون سطح الأنبوبة أعلى من المستوى سطح السائل، يسخن الدورق بواسطة لهب بنزن مع تقليب السائل، يلاحظ أثناء التسخين خروج فقاعات ببطء من النهاية السفلى للأنبوبة الشعرية وعند قرب الوصول إلى درجة غليان السائل يصبح خروج الفقاعات بصورة سريعة، تسجل هذه الدرجة مع إيقاف التسخين واستمرار التقليب، ثم تسجل الدرجة التي يتوقف عندها خروج الفقاعات وتحسب درجة الغليان بأخذ متوسط القراءتين.



الشكل (2–2)

الكثافة The Denisty:

من الخواص الفيزيائية الهامة لمعرفة تركيب مادة عضوية سائلة خاصة التي لا تعطي مشتقات بلورية، وتعريف الكثافة هي الكتلة لكل وحدة حجم، ويستخدم بيكنومتر (Pyknometer) شكل (2–3) وهو جهاز على شكل حرف U به انتفاخ صغير سعة 1–2 ml وذراعان شعريان قطر كل منهما 1 mm، يوجد على الذراع الطويلة علامة P لتحديد مستوى السائل، بينما تسد الذراع القصيرة.



الشكل (2-3)

للقياس ينظف الجهاز ويجفف (ينظف بالكحول ثم يجفف بالإيثر الجاف ثم يمرر تيار هواء)، ثم يعبأ بالماء المقطر حتى العلامة المذكورة، ويتم ذلك بغمر الذراع ذات السدادة في الماء ويسحب من الطرف الآخر باستخدام أنبوبة مطاطية مع ملاحظة عدم السماح بدخول الهواء، يوزن الجهاز ويحفظ ويعلق بعلاق، يفرغ ويجفف ثم يعبأ إلى نفس العلامة بالسائل المراد قياس كثافته ويوزن، تسجل الكثافة بالنسبة لنفس الحجم من الماء عند درجة C4° وتحسب الكثافة حسب المعادلة التالية:

$$D_4^{20} = \frac{weight\ of\ liquid\ at\ 20^\circ C \times D_4^{20}}{weight\ of\ an\ equal\ volume\ of\ water\ at\ 20^\circ C} = \frac{W^{20^\circ}}{W_1^{20^\circ}}$$

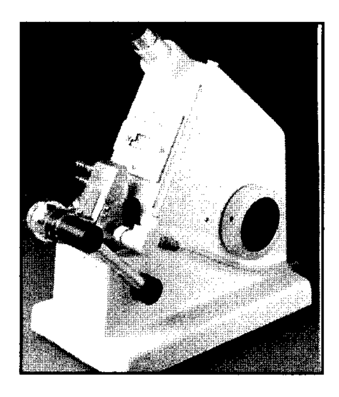
$$D = \frac{W^{20^\circ}}{W_1^{20^\circ}} \times D_4^{20} = W^{20} \times \frac{0.9982}{W_1^{20}}$$

حيث (D = 0.9982 gm/cm) كثافة الماء عند 20°C، W وزن السائل، W_1 وزن نفس الحجم من الماء عند درجة 20°C.

معامل الانكسار Refractive Index:

تستخدم أجهزة عدادات الانكسار في القياس، أكثرها شيوعاً هو مكسر آبي (Abbe refractometer) شكل (2–4) وهذا الجهاز له المميزات التالية:

1. به تدريج (1.3000 إلى 1.7000) موزعة إلى 00002.
2. يلزمه قطرة واحدة من سائل العينة.
3. لا يحتاج إلى مصدر أحادي اللون، فهو مصمم لكي يسمح بمرور شعاع أحادي اللون، أي بتعديل معامل الانكسار المقابل الذي يحصل بواسطة خط الصوديوم D، حتى في حالة استخدام الضوء الأبيض كمصدر للشعاع، ومهمة الجهاز هو إيجاد(الزاوية الحرجة) للانكسار الكلي بين الزجاج ذي معامل انكسار عالٍ (مثل زجاج الصوان) وبين المادة التي هي تحت الاختبار. ولتقدير معامل الانكسار لسائل عند درجة 20°C، يمرر ماء عند 20°C من الضابط خلال المنشورين حتى تثبت درجة الترمومتر على الأقل عند 10°C، يفصل الغلاف المحيط بالمنشورين بفتح المشبك، يحرك الذراع إن كان ضرورياً حتى يصبح وجه المنشور أفقياً، ويمسح وجه المنشور المسطح ويشبك مرة أخرى مع المنشور المصقول ثم تضبط خطوط التقاطع عن طريق تدوير العدسة العينية للتلسكوب، تضبط المرآة حتى تعطي أفضل رؤية من مصدر الضوء، تدار علبة المنشور حتى يصبح حقل الرؤية جزءاً مضيئاً وجزءاً معتماً، والحافة بينهما حادة، تدار علبة المنشور ببطء حتى تتطابق الحافة الحادة مع خطوط التقاطع في التلسكوب السابقة الذكر ثم يقرأ معامل الانكسار لخط الصوديوم D على القوس المقسوم عن طريق العدسة المكبرة.



الشكل (2–4)

تمسح المادة العضوية بمنديل وينظف المنشور بالأسيتون، .يسجل معامل الانكسار n_D^t ، حيث t درجة الحرارة التي قيست عندها (عادة 10–20°C)، D معامل الانكسار الناتج من الطول الموجي لخط الصوديوم.

النشاط الضوئي Optical Rotation:

هناك بعض المواد لها القدرة على تدوير اتجاه الضوء المستقطب، والمقصود بالضوء المستقطب هو الذي تتذبذب موجاته في مستوى واحد وليس كما في الضوء العادي الذي تتذبذب موجاته في مستويات متعددة، ويتم الحصول عليه بإمرار شعاع من الضوء العادي خلال منشور (Nicol)، بلورة من ايرلندا تقطع بشكل مثلث ويلصق عليها كندا بلسم. تسمى المركبات التي تدير الضوء إلى اليسار (ضد عقارب الساعة) (laevorotatory) والتي تديره ناحية اليمين (باتجاه عقارب الساعة) (dextrotatory)، والإشارة (–) و(+) تستخدم لتحديد انحراف الضوء إلى اليسار أو اليمين على الترتيب، يعتمد هذا التدوير على:

أ) تركيز السائل.

ب) طبيعة المذيب.

ج) درجة الحرارة.

د) طول عمود السائل الذي يمر فيه الضوء.

هـ) الطول الموجي للضوء المستخدم.

ولابد من الأخذ في الاعتبار كل هذه العوامل عند قياس النشاط الضوئي للمركب.

يدعى الجهاز الذي يستخدم للقياس الكمي للدوران الضوئي بولارمتر (polarimeter) الشكل (2–5)، ويتكون من مصدر ضوء (لمبة بخار الصوديوم)، مستقطب، محلل وأنبوبة البولارمتر التي توضع بين المستقطب والمحلل.



الشكل (2–5)

أنبوبة البولارمتر هي عبارة عن أنبوبة من الزجاج السميك بها فتحة من الوسط. في بداية التشغيل تكون فارغة، وشدة الضوء الخارج من منشور التحليل أكبر ما يمكن حيث يكون هذا المنشور ومنشور الاستقطاب متوازيين، تقاس شدة الضوء عند تدوير منشور التحليل يميناً أو يساراً حتى تصل إلى الصفر، ويبدأ مجال الرؤية معتماً عندما يكون المحلل والمستقطب في وضع متعامد ويعتبر هذا الوضع نقطة الصفر. بعد ذلك يوضع محلول المركب النشيط ضوئياً في أنبوبة البولارمتر عندئذ ينحرف شعاع الضوء المستقطب يميناً أو يساراً بزاوية معينة، وبالتالي يسمح منشور

التحليل بمرور قدر منه ويبدو مجال الرؤية مضيئاً بعض الشيء، يدار منشور التحليل يميناً أو يساراً بزاوية معينة حتى يصبح مجال الرؤية معتماً مرة أخرى، وتعتبر زاوية الدوران هذه مساوية لزاوية تدوير شعاع الضوء المستقطب. ويمكن حسابها حسب المعادلة:

$$[a]^{t}_{D} = \frac{100a}{Ic} = \frac{100a}{1pd}$$

حيث α زاوية الدوران، 1= طول أنبوبة البولارمتر بالدسم، c = عدد جزيئات المادة المذابة في 100ml من المذيب، p = عدد جرامات المادة المذابة في 1000ml من المذيب، d = كثافة المحلول، D = الطول الموجي للضوء، t = درجة الحرارة.

الوزن الجزيئي Molecular Weight:

هناك عدة طرق فيزيائية وكيميائية لتعيين الوزن الجزيئي ومنها طريقة راست (Rast)، تعتمد هذه الطريقة على تعيين مقدار انخفاض درجة الانصهار الكافور عند إذابة كمية معينة من المجهول في مقدار معلوم منه.وهي أسرع الطرق لتعيين الوزن الجزيئي ولا يلزم لها إلا كمية بسيطة من المذيب والمذاب وكذلك لا تحتاج إلى أدوات كثيرة بل يكتفى بترمومتر عادي وجهاز قياس درجة الانصهار.وتعتمد هذه الطريقة على أن درجة الانصهار أو التجمد للمذيب تنخفض بإضافة المذاب إليه.ويعتمد مدى هذا الانخفاض على نسبة جزيئات المذاب إلى جزيئات المذيب، وفي هذه الطريقة يستخدم الكافو ر كمذيب لارتفاع ثابت الانخفاض الجزيئي 40°C ويعرف ثابت الانخفاض الجزيئي بأنه درجة الانخفاض التي تحدث عند 1 جرام مولي من المذاب في 1000 جرام من المذيب، كما أن هذه المادة لها قوة ذو بانية عالية. يبدأ القياس بوزن المادة (المراد قياس وزنها الجزيئي) وتوضع في أنبوبة اختبار مع وزن معلوم من الكافور.تسخن بسرعة للحصول على محلول متجانس ثم ينقل إلى زجاجة

ساعة، تطحن المادة الصلبة ثم تعين درجة الانصهار وكذلك تعين درجة انصهار الكافور النقي وبالتالي يحسب الوزن الجزيئي حسب المعادلة:

$$M = \frac{K \times w \times 1000}{T \times W}$$

حيث K = ثابت الانخفاض الجزيئي (40°C)، w = وزن المادة، T = معامل الانخفاض في درجة الانصهار، W = وزن الكافور.

جدول (2-1)

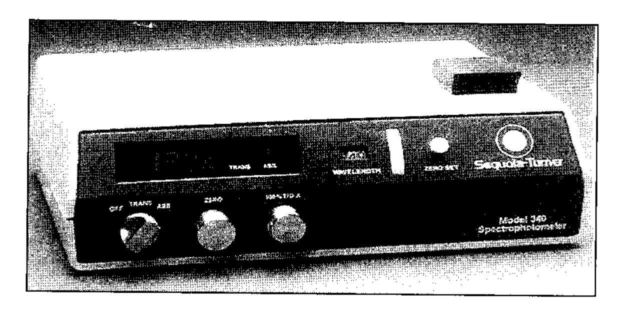
الثوابت الفيزيائية لبعض المركبات العضوية

المركب	Bp	Mp	d^{20}	n_D^{20}
Pentan بنتان	36	—	0.627	1.35
Cyclo Pentan بنتان حلقي	49	—	0.745	1.406
cyclo hexene هكسين حلقي	83	—	0.810	1.445
1-hexyne 1-هكساين	71	—	0.716	1.399
Benzen بنزين	80	6	0.879	1.501
Antharacene انثراسين		—	—	—
1-hexanol 1-هكسانول	156	—	0.814	1.4179
Bromophenol بروموفينول	238	66	—	—
Cyclo pentanone سايكلوبنتانون	136	—	0.951	1.4359
Benzophenone بنزوفينون	—	48	—	—
Heptanoic acid هبتانويك	223	—	0.918	1.4221
Benzoic acid بنزويك		22	—	—

القياسات الطيفية Spectroscopic:

يمكن التعرف على تركيب المركب العضوي ومحتواه من المجاميع الوظيفية وشكله الفراغي عن طريق بعض القياسات الطيفية، تستخدم لذلك أجهزة طيفية

بطريقة سريعة وسهلة، حيث يمتص المركب تحت القياس الإشعاع الكهرومغناطيسي في مدى طيف الأشعة فوق البنفسجية ultraviolet (UV)، المرئية visible، طيف الأشعة تحت الحمراء infrared (IR) ومنطقة تردد الراديو. يرتبط امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية بالتغير في حالات الطاقة لمستويات إلكترونيات الجزيء، وتسمى التقنية المناسبة لقياسها visible spectroscopy-ultraviolet، كما يرتبط امتصاص الأشعة تحت الحمراء باختلاف الطاقة بين حالات الذبذبة الجزيئية، وتسمى تقنية قياسها infrared spectroscopy، أما الامتصاص عند تردد الراديو فيرتبط مع التغير في توجيه النوى الذرية في مجال مغناطيسي مستخدم، وتسمى التقنية المستخدمة لقياسها resonance spectroscopy nuclear magnetic، بينما تقنية mass spectroscopy (MS) ففيها تعرض الجزيئات على مصدر عال للطاقة يكون أكبر بكثير من الطاقة المناسبة للتغيرات السابقة بحيث يؤدي امتصاص هذه الطاقة إلى انفصال إلكترون أو أكثر، أي يحدث تأين للجزيء، شكل (6-2) يوضح أحد أجهزة قياس الطيف في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية.

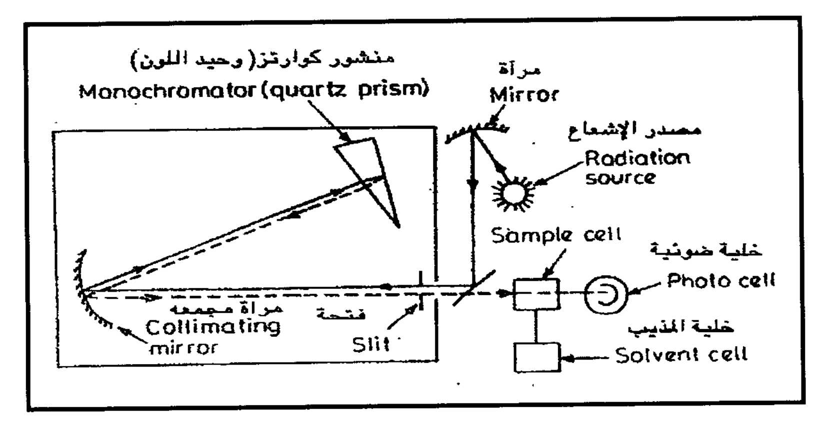


الشكل (6-2)

طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية Ultraviolet–Visible Spectrometry:

تغطي أجهزة طيف الأشعة فوق البنفسجية التجارية عادة منطقة الطيف المرئي؛ ولذلك فإنها تحتوي على مصدرين للضوء ديوتريوم أو هيدروجين للمدى 200-370 nm

(جزء من ألف مليون من المتر = nm) ولمبة تنجستن للمدى 325-750 nm، كما تحتوي على منشور من الكوارتز للحصول على شعاع أحادي اللون، وصندوق توضع فيه خلية العينة والمرجع بحيث يقاس كل منهما بالتناوب ويكون طول العينة الذي يتعرض لمسار الإشعاع 0.5-10.0 cm. في الأجهزة الحديثة ينشطر الشعاع الضوئي إلى مسارين متوازيين يمر أحدهما بالعينة والآخر بالمرجع؛ ولذا تسمى ثنائية الحزمة، يحتوي الجهاز أيضاً على كشاف وهذا عبارة عن خلية ضوئية، الشكل (2–7) يوضح مخطط الجهاز.



الشكل (2–7)

تبين الجداول (2–2)، (2–3)، (2–4)، (2–5) قمم الامتصاص والانتقالات الإلكترونية لأهم الكرموفورات، للبنزين المستبدل، بعض المركبات الأروماتية، وبعض مجموعات الكرموفور المتناوبة. تحسب λ_{max} (nm) ويكون الرسم ناتجاً من تطبيق بير–لامبرت:

$$\varepsilon = \frac{A}{c.l.}, \qquad \log\frac{I_0}{I} = A = \varepsilon.cl.$$

حيث I_0 = شدة الضوء الساقط، I = شدة الضوء النافذ، A = الامتصاصية (الكثافة الضوئية)، ε = الامتصاصية الجزيئية (معامل الافتراض الجزيئي)، c = تركيز المحلول (جرام مول / لتر)، I = طول الخلية المحتوية على السائل (بالسم).يظهر على المخطط الناتج من الجهاز الامتصاصية الجزيئية (ε) أو اللوغاريتم (log ε) من المعادلة السابقة حيث تسجل A من التجربة.

جدول (2–2): قمم امتصاص الأشعة فوق البنفسجية لأهم المجاميع الوظيفية

Chromophore	Structure	Transition	Example	Absorption band Amax (nm)	ε_{max}
Alkenes	>C=C<	π→π*	Ethylene (vapour)	170	15000
Alkynes	–C ≡ C–	π→π*	2–Octyne a	196 223	2100 160
Carbonyl (aldehyde)	H–C=O	π→π*	Acetaldehyde (vapour)	184	10000
(ketone)	C–C(=O)–C	n→π* π→π* n→π*	Acetaldehyde b Acetoneb	290 180 279	17 900 15
Carboxyl	–COOH	—	Acetic acid c	208	32
Amido	–CO.NH$_2$	— —	Acetamide b Acetamid ed	178 220	9500 63
Ester Nitro Nitroso Nitrate	–COOR –NO$_2$ –NO –ONO$_2$	— — — —	Ethyl acetate c Nitromethane e Nitrosobutane f n–Butyl nitrite c	211 201 300 270	57 5000 100 17
Nitrite	–ONO	—	Butyl nitrite b	220 356	14500 87
Amines	–NH$_2$	— —	Neopentylidene–n–butylamine	235	100
Nitrile	–C≡N	—	Acetonitrile (vapour)	167	–
Azo	C–N=N–C	—	Azomethane c	338	4

ملاحظة:

a = heptane , b = hexane , c = ethanol (95 per cent) , d = water , e = methanol, f = ether

جدول (2–3): قمم امتصاص الأشعة فوق البنفسجية للبنزين أحادي الاستبدال

$C_6H_5–X$	Λ_{max} in water (nm)	ε_{max}	$C_6H_5–X$	Λ_{max} in water (nm)	ε_{max}
–H	203.5 254	7400 204	$–COO^-$	224 268	8700 560
$–CH_3$	206.5 261	7000 225	$–NH_2$	230 280	8600 1430
–Cl	209.5 263.5	7400 190	$–NHCOCH_3$	238 C 280 C	14500 500
–Br	210 261	7900 192	$–NO_2$	268 C	7800
–I	207 257	7000 700	–CHO	244.5 C 280 C	15000 1500
–OH	210.5 270	6200 1450	$–CO.CH_3$	252 C 325 C	20000 180
–CN	224 271	13000 1000	$–OCH_3$	217 269	6400 1480
–COOH	230 273	11600 970			

ملاحظة: القيمة الأولى ترجع إلى الحزمة الأولية والثانية إلى الثانوية، C = الكحول.

جدول (2–4): امتصاص الأشعة فوق البنفسجية لبعض المركبات الأروماتية

Compound	Λmax (nm)	ε_{max} (approximate)
Benzene	184 203.5b 254	60000 7400 204
Xylenes	226b	400–800
Naphthlene	220c 276 311	95000 5600 250
Anthracene	253c 356	21000 8000
Diphenyl	250c	18000
Diphenylmethane	262c	490
Stilbene'trans'	295c	27000
Stilbene'cis'	280	13500
Pyrrole	210b 340	16000 300
Furan	200b	10000
Pyridine	195b	7500

Compound	Λmax (nm)	ε_{max} (approximate)
	250	2000
Quinoline	275b 311	4500 6300
Isoquinoline	218b 262 317	80000 3700 3500
Acridine	252c 345	10000 8000

مجموعة الكرموفور:

مثال:

جدول (2–5): حزم امتصاص لبعض الكرموفورات المتناوبة

Chromophoric group	Example	λmax	ε_{max}
–C=C–C=C	Butadiene	217	20900
C=C–C=C–C=C	Hexatriene	256	22400
	1,3–Cyclohexadiene	256	8000
C=C–C=O	Propenal	208 328	10000 13
C=C–NO_2	1–Nitro–1–propene	229 235	9400 9800
C=C–C≡N	Methacrylonitrile	215c	680
CH_3 | C=C–C=O	Methyl vinyl ketone	213 320	7100 27
OH | C=C–C=O	Acrylic acid	200	10000
O=C_6H_4=O (p)	p–Benzo	242 281 434	24000 400 20

القوانين الأولية لوود وارد (Woodward) في حساب λ_{max} (nm) للدايينات dienes، الإنونات (enones) ومركبات الكربونيل الاروماتية.

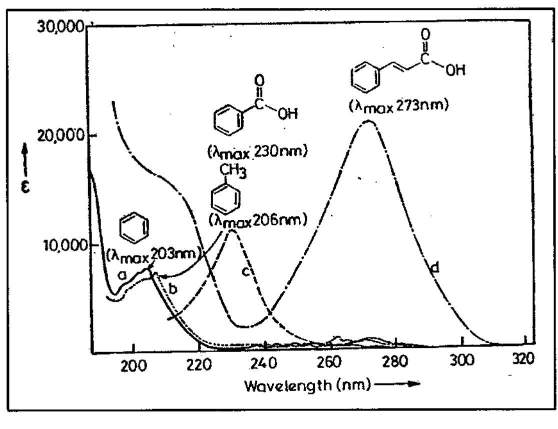
	λ_{max} (nm)
1. الدايينات dienes	
الحلقة غير المتجانسة الأم أو الداين المفتوح الحلقة parent heteroannular or open chain diene	214
الداين الأم غير متجانس الحلقة parent homooannular dieene	253
يضاف إلى ذلك:	
إحلال ألكيل أو باقي حلقة alkyl substituents or ring residues	5
رابطة مضاعفة خارجية exocyclic double bond	5
رابطة مضاعفة امتداد التناوب double bond extending conjugation	30
OR	6
OAc	0
Cl , Br ,I	5
NR_2	60
2. إنون (Enon):	
إنون غير الحلقي أو سداسي الأضلاع الأم (Z=C) parent acyclic or six membered enone	215
إنون خماسي الأضلاع الأم (Z=C) parent five membered enone	202
ألدهيد الفا–بيتا غير مشبع الأم (Z=H) parent α , β unsaturated aldehyde	207
يضاف:	
رابطة مضاعفة خارجية exocyclic double bond	5
داين (diene)	39
رابطة مضاعفة امتداد التناوب Double bond extending conjugation	
أ–داين متجانس الحلقة hemoannular diene	68

ب–دايين غير متجانس الحلقة heteroannular diene لكل إحلال	30
ألكيل أو باقي حلقة each alkyl substituents or ring residues	
α	10
β	12
γ أو بعد	18
α OH	35
β	30
δ	50
α,β,δ OAc	6
α Om e	35
β	30
γ	17
δ	31
α Cl	15
β	12
α Br	25
β	30
NR_2	95

3. الكربونيلات الأروماتية aromatic carbonyls ( ) λ_{max} (nm)

الكرموفور الأم parent chromophor		
Z=H		250
Z=OH,OR		
ألكيل أو بقايا حلقة alkyl or ring residue		246
Z=OH , OR		230
يضاف لكل إحلال على الحلقة		λ_{max} (nm)
H		0
Alkyl or ring residue (بقايا حلقة)R	o , m	3
	p	7
Cl	o , m	0
	p	10
Br	o , m	2
	p	15
OH , OR	o , m	7
	p	25
NH_2	o , m	13
	p	58
NHAc	o , m	20
	p	45
NR_2	o , m	20
	p	85

مثال: لتطبيق ما سبق: احسب قيمة λ_{max} للبنزين، حمض البنزويك وحمض السيناميك، وقارنها بالقيمة المسجلة على الرسم، شكل (2–8).



شكل (2–8)

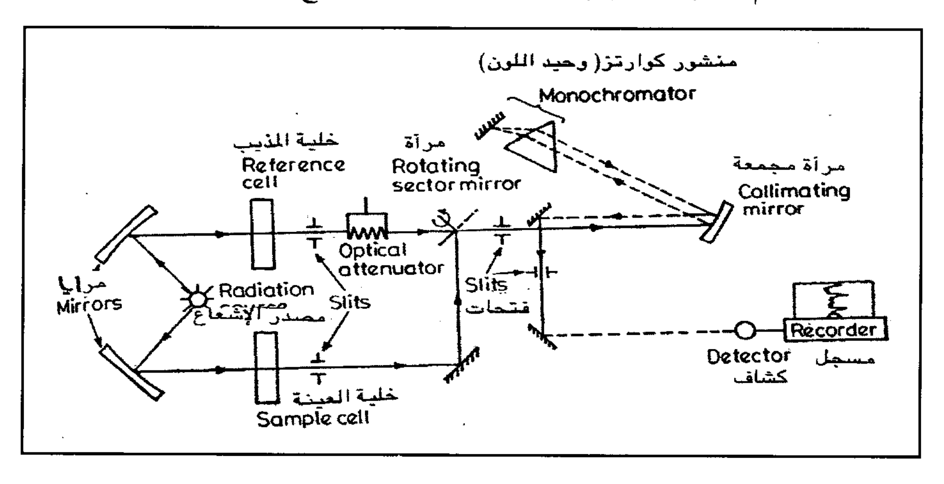
طيف الأشعة تحت الحمراء Infrared spectrometry:

هناك اختلافات جوهرية بين مطياف الأشعة تحت الحمراء شكل (2–9) عن مطياف الأشعة فوق البنفسجية أهمها مصدر الضوء، حيث يستخدم هنا قضيب سيراميك متوهج (Nernst filament)، كما يحتوي على منشور من كلوريد الصوديوم أو كلوريد البوتاسيوم.

للحصول على ناتج جيد تزود الأجهزة الحديثة بمحززين للحيود لتغطية المدى $300–400\ cm^{-1}$ (2.5–7.7 micron) و$2000–650\ cm^{-1}$ (5–15.4 micron) كما تزود بمسارين للإشعاع أحدهما للمرجع والآخر للعينة. تستخدم عادة طريقة (null) للقياس، وفيها تختلف طريقة تحضير العينة عنها في قياس طيف الأشعة فوق البنفسجية ففي حالة العينة السائلة: توضع طبقة رقيقة (فيلم) من العينة دون تخفيف بين قرصين من كلوريد الصوديوم الناعم المحضر خصيصاً لهذا أو كلوريد البوتاسيوم كمادة داعمة (يراعى المحافظة على هذه الأقراص من الرطوبة ولذا

تحفظ في أوعية تحتوي على أكياس جيل السليكا كمادة مجففة) تكبس العينة بعد ذلك بضغطها وتدوير القرصين حتى يتم التخلص من الفقاعات الهوائية، توضع في حامل العينة وتثبت، ثم توضع في مكان الخلية المخصص لذلك في الجهاز.

أما العينة الصلبة فتحضر على شكل (mull) حيث يطحن حوالي 2.5 ملجرام من العينة الصلبة مع قطرة أو قطرتين من Nujol (هيدروكربونات ذات درجات غليان عالية) في هاون صغير مدة خمس دقائق ثم تفرد على إحدى طبقتي القرص وتغطى بالطبقة الأخرى مع ضغطها وتدويرها للتخلص من أي فقاعات هوائية كما سبق. قد تستخدم طريقة أخرى لتحضير العينة الصلبة تسمى طريقة القرص المكبوس وفيها تطحن العينة مع برميد البوتاسيوم النقي الجاف (Analar) (نسبة العينة في القرص 1 ٪) وتوضع في قالب خاص وتكبس تحت التفريغ، ثم توضع في مسار الشعاع، يلاحظ قياس طيف الأشعة تحت الحمراء للمادة الهيدروكربونية أولاً في حالة استخدام الطريقة الأولى (mull) وحفظه كمرجع.



شكل (2–9)

تفسير طيف الأشعة تحت الحمراء:

يرسم مخطط طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء على ورق بياني خاص عن طريق جهاز موصل بالمطياف، هذا المخطط عبارة عن منحنى يوضح تغير شدة امتصاص الأشعة تحت الحمراء للعينة تحت القياس مع التغير في طول الموجة للأشعة المارة خلال العينة، بحيث يمثل المحور الأفقي السفلى لطيف تردد الأشعة بالرقم الموجي (v)، بينما يمثل المحور الأفقي العلوي للطيف الطول الموجي بوحدة الميكرومتر (μm) والعلاقة بين الرقم الموجي والطول الموجي (λ) توضحها المعادلة التالية:

$$v\,(cm^{-1}) = \frac{1}{\lambda}$$

ويوضح المحور الرأسي للطيف النسبة المئوية للنفاذية (T%) أو الامتصاصية (A) والعلاقة بينهما تمثلها المعادلات الآتية:

$$\%T = \frac{I}{I_\circ} * 100$$

$$A = \log\frac{I_\circ}{I} = \log\frac{I}{T}$$

حيث I_o وI تمثل شدة الضوء الساقط على العينة وشدة الضوء النافذ منها على التوالي.

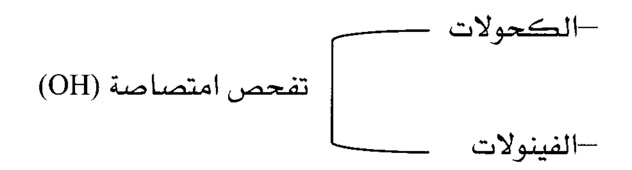
ولتسهيل تحليل حزم الامتصاص المميزة للمجموعات الوظيفية في المركبات العضوي يمكن اتباع الاستراتيجية التالية:

1. هل توجد مجموعة كربونيل (C=O) تتميز بوجود امتصاص قوي في المنطقة $1660–1820\ cm^{-1}$ (5.5–6.1) ومتوسطة العرض؟

2. إذا كانت مجموعة الكربونيل (C=O) موجودة يفحص عن وجود المجاميع التالية، أما إذا لم توجد ينتقل إلى 3

- الأحماض: هل تتواجد OH؟ ($-C(=O)-OH$) وهي امتصاصة عريضة عند $2400–3400\ cm$ (عادة تتداخل مع C–H)
- الأميدات: هل توجد NH؟ ($-C(=O)-NH-$)
امتصاصة متوسطة عند $3500\ cm^{-1}$ (2.85 micron)، بعض الأحيان منقسمة بصورة متساوية.
- الأسترات: هل توجد C–O؟ (COO–R–)
امتصاصة قوية الشدة عند $1300–1000\ cm^{-1}$ (7.7–10 micron)
- الأنهيدريدات ($-C(=O)-O-C(=O)-$)
وبها امتصاصتان C=O عند $1810–1760\ cm^{-1}$ (5.5–5.7 micron)
- الألدهيدات: (CHO) هل توجد امتصاصة CH؟
امتصاصتان ضعيفتان عند $2750–2850\ cm^{-1}$ (3.5–3.65 micron) وتكون على يمين (CH).
- الكيتونات: إذا لم تكن امتصاصة الكربونيل تابعة لما ذكر أعلاه.

3. إذا غابت الامتصاصة الخاصة بمجموعة (C=O) يفحص الآتي:



امتصاصة عريضة أو أكثر عند $3300–3600\ cm^{-1}$ (2.8–3.0 micron)
تعزز بالبحث عن الامتصاصة الخاصة بمجموعة C–O عند (7.7–10 micron) $1000–1300\ cm^{-1}$.

- الأمينات: يبحث عن (NH).

امتصاصة متوسطة أو أكثر عند $3500\ cm^{-1}$ (2.85 micron)

- الإيثرات: (C–O–C).

يبحث عن C–O (مع غياب امتصاصه OH) عند (7.7–10 micron) $1000–1300\ cm^{-1}$.

4. الرابطة الثنائية و/ أو الحلقات الأروماتية: (C=C)

امتصاصة ضعيفة عند $1650\ cm^{-1}$ (6.1 micron).

امتصاصة قوية إلى متوسطة عند $1450–1650\ cm^{-1}$ (6–7 micron) للحلقة الأروماتية.

يعزز ما سبق بتمييز منطقة (CH) الأروماتية والفينيل (Vinyl) عند $3000\ cm^{-1}$ (3.33 micron) (الأليفاتية عند يمين هذه القيمة).

5. الرابطة الثلاثية: (C ≡ C).

امتصاصة متوسطة، حادة عند $2250\ cm^{-1}$ (4.5 micron).

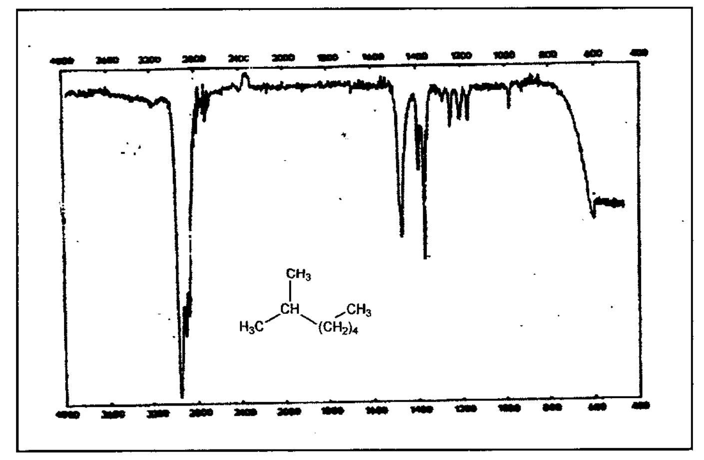
تفحص امتصاصة (CH) الأستيلينة عند $3300\ cm^{-1}$ (3.0 micron).

6. مجموعة النيترو: (NO_2).

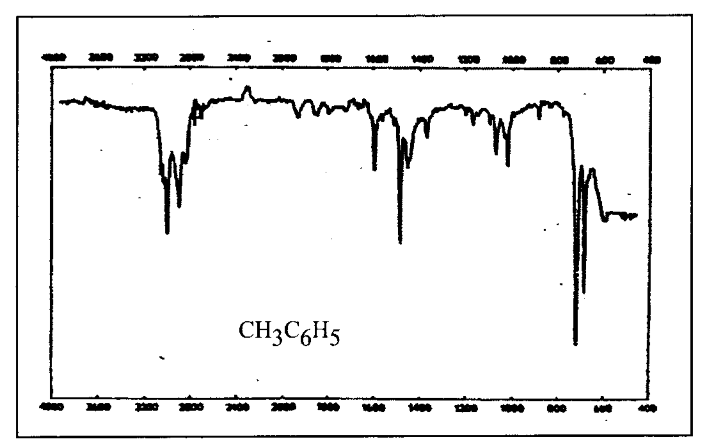
امتصاصتان قويتان عند $1500–1600\ cm^{-1}$ (6.25–6.67 micron) وعند $1300–1390\ cm^{-1}$ (7.2–7.7 micron).

7. الهيدروكربونات: إذا لم توجد الامتصاصات الخاصة بما سبق. الامتصاصة الأساسية (CH) عند $3000\ cm^{-1}$ (3.33 micron)، توجد امتصاصة عند $1450\ cm^{-1}$ (6.90 micron) وعند $1375\ cm^{-1}$ (7.27 micron).

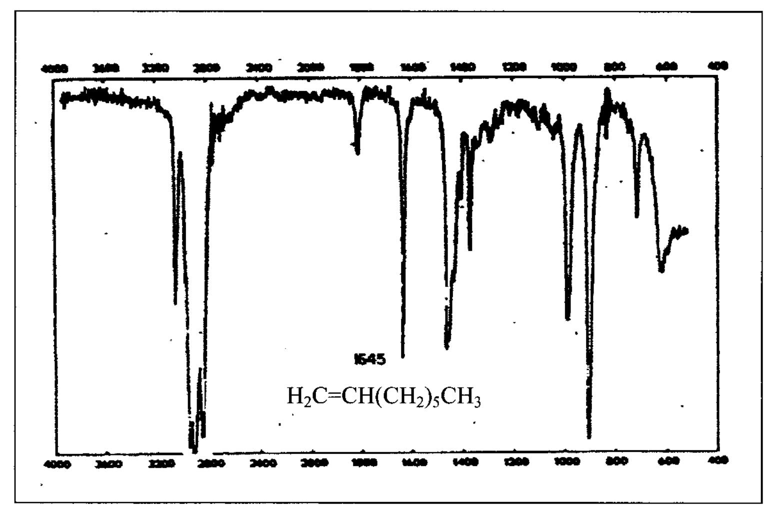
الأشكال من (2–10) إلى (2–19) توضح مخططات الأشعة تحت الحمراء لبعض المجاميع الوظيفية في المركبات العضوية.



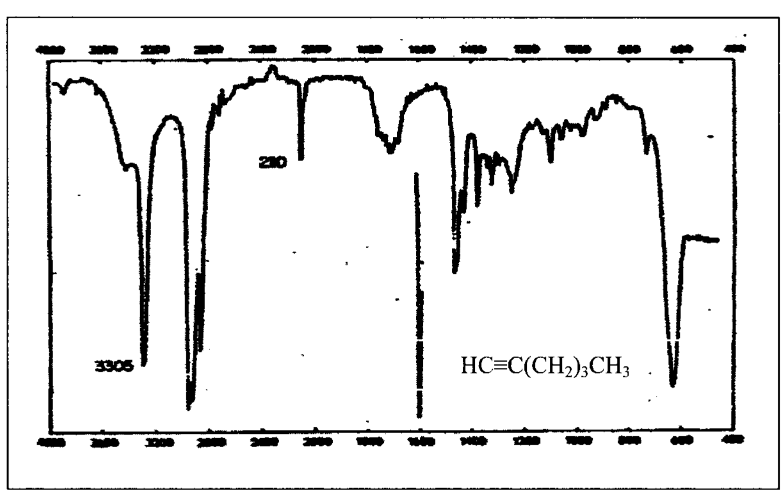
شكل (2–10): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للأيزوأوكتان.



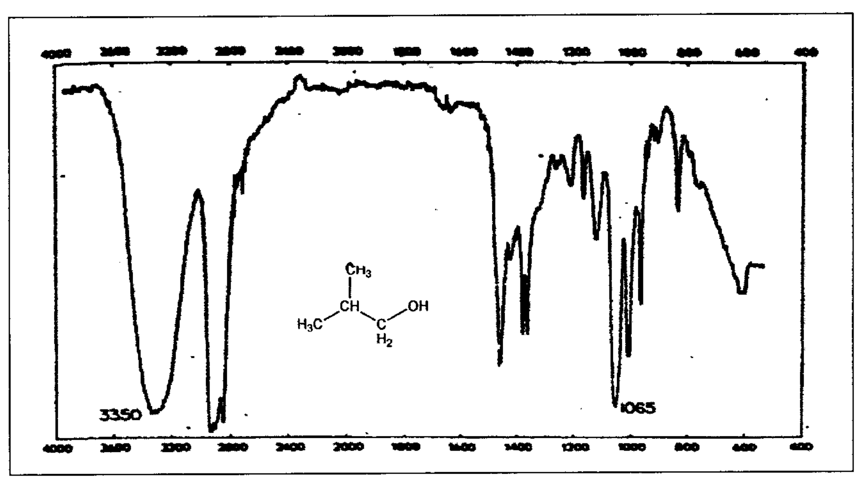
شكل (2–11): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للتولوين.



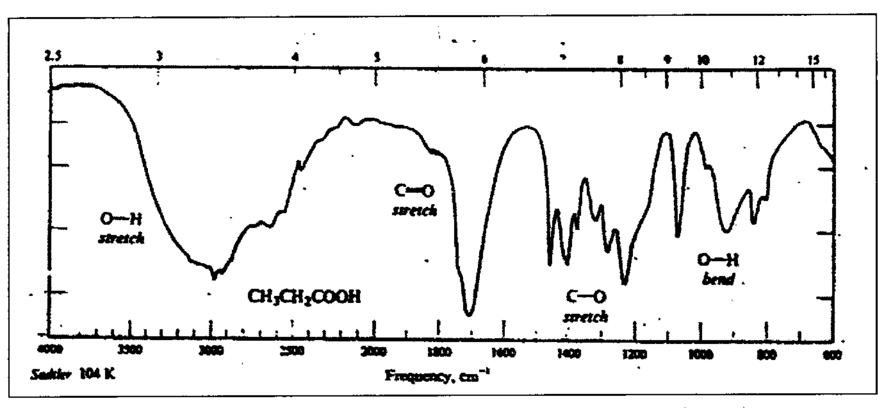
شكل (2–12): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للاكتين(1–Octene)



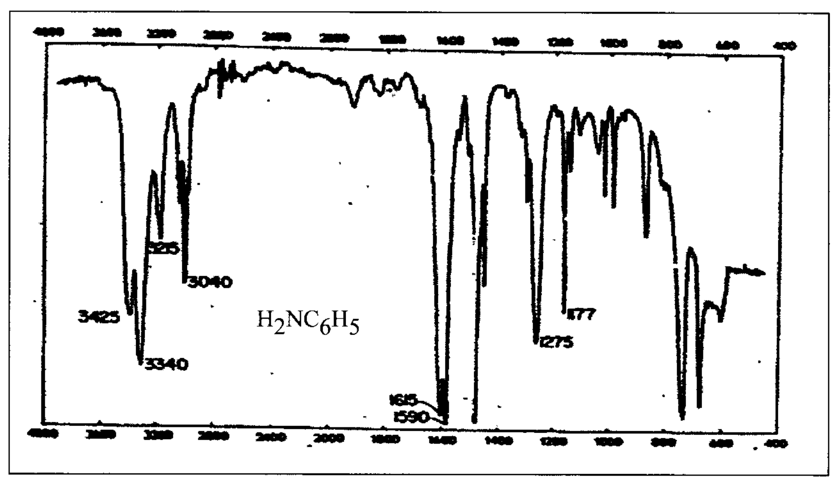
شكل (2–13): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للهكساين (1–Hexyne)



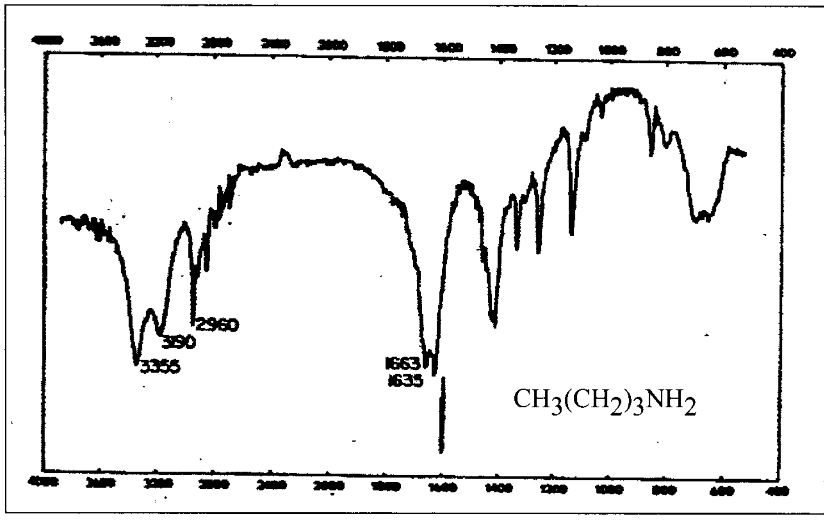
شكل (2–14): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للأيزوبيوتانول.



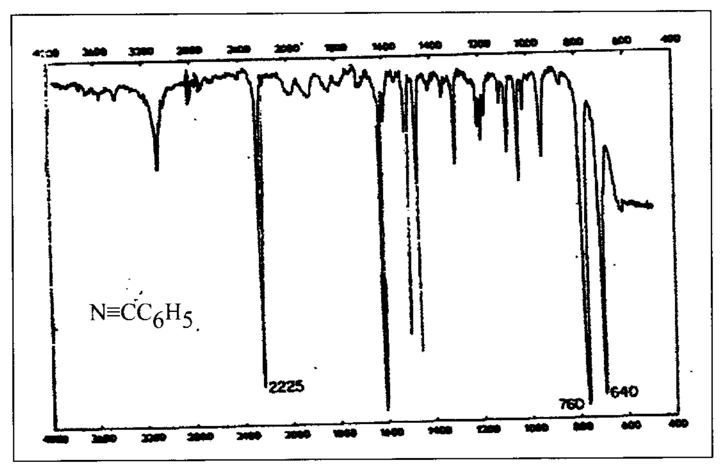
شكل (2–15): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لحمض البروبيونك.



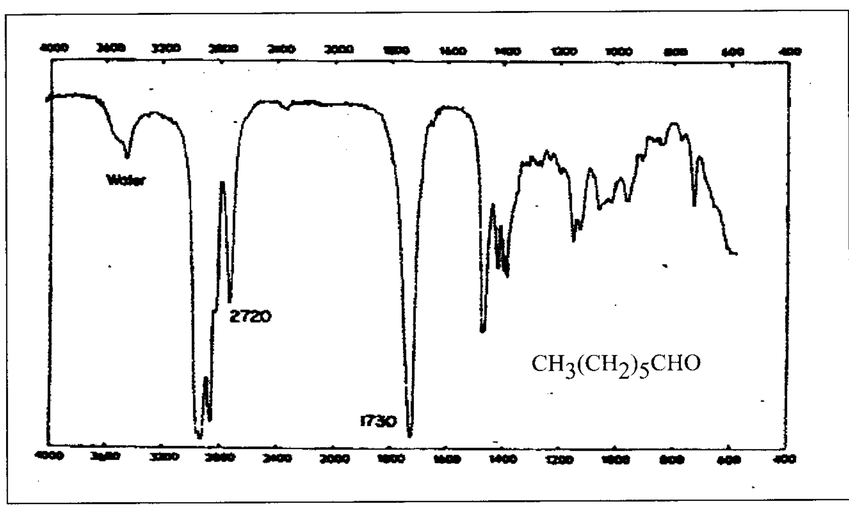
شكل (2–16): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للانيلين.



شكل (2–17): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لبيوتيراميد



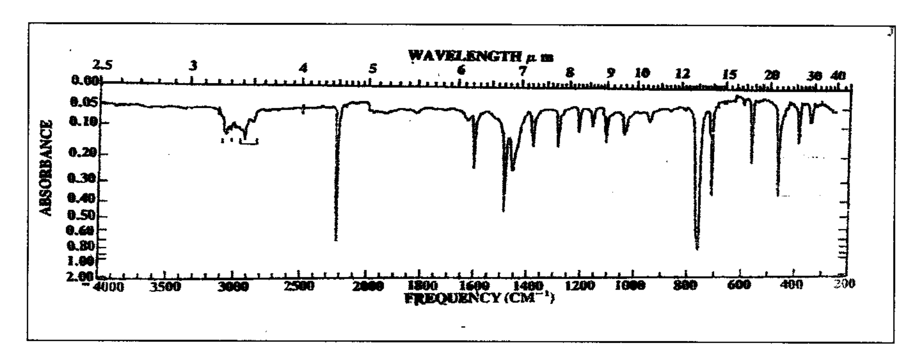
شكل (2–18): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لبنزونيتريل.



شكل (2–19): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للهبتالدهيد.

التمرين (2–2):

من طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء التالي حددي المجاميع الوظيفية التي يحويها المركب



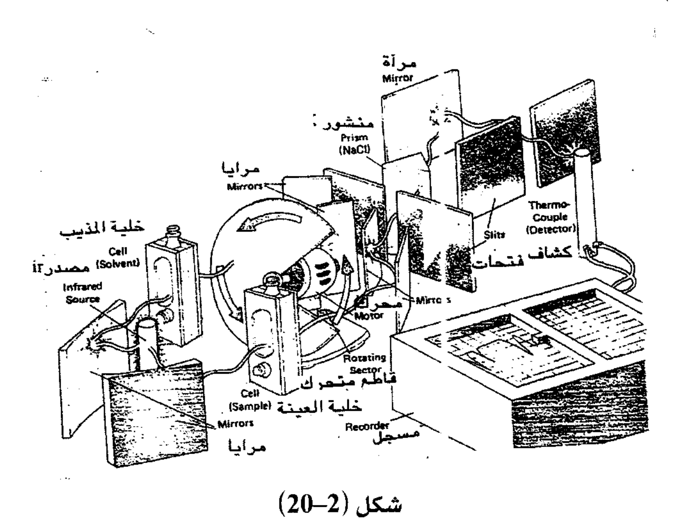
طيف الطنين النووي المغناطيسي للبروتون Proton Magnetic Resonance Spectrometry (NMR):

يشتمل مطياف الطنين النووي المغناطيس (NMR) شكل (2–20) على مغناطيس كهربائي مصقول الأقطاب ذي قطر $20\ cm^{-1}$ وفتحة صغيرة كمصدر لحقل مغناطيسي يمكن التحكم في شدة مجاله بتغيير التيار، كما يشتمل الجهاز على مصدر إشعاع، ويستخدم لهذا الشان معجل بلوري ذو قوة 60 ميجاسيكل في الثانية (مدى تردد الراديو) للحصول على شعاع كهرومغناطيسي متعامد مع الحقل المغناطسي. يأخذ حوالي 0.4 ml من العينة السائلة أو على هيئة محلول (5–20٪) في أنبوبة زجاجية (5–15 cm)، توضع بين قطبي المغناطيس ويلف حولها ملف لولبي متصل بمصدر أشعة الراديو وتردد ثابت (60 أو 100 ميجاهيرتز حسب الجهاز المستخدم)، إذا كانت العينة سائلة نقية غير لزجة فيفضل استخدامها بمفردها دون مذيب، أما إذا كانت العينة صلبة أو لزجة فيحضر محلول للعينة بإذابة كمية بسيطة منها في كلورفورم ديوتيري ($CDCl_3$) أو رابع كلوريد الكربون (CCl_4) أو ثاني كبريتيد الكربون (CS_2)، الجدول (2–6) يوضح مواقع خطوط الطيف

للبروتونات بالنسبة لبعض المذيبات المألوفة، هناك شروط لاستخدام هذه المذيبات منها:

1. لا بد أن يكون المذيب مذيباً جيداً.
2. أن يكون متجانس الخواص المغناطيسية.
3. أن يكون خاملاً كيميائياً حتى لا يتفاعل مع العينة.

تضاف كمية بسيطة (1%) من رباعي مثيل سيلان (TMS) كمرجع لطيف NMR، وعند تشغيل الجهاز تغير شدة المجال المغناطيسي حتى تتحقق المساواة من بين تردد الأشعة والمجال المغناطيسي، بامتصاص الأشعة وتغير شدتها يسجل هذا عن طريق مستقبل لتردد الراديو الموصل بالملف المحيط بالعينة في الزاوية اليمنى للمجال المغناطسي وبملف الإرسال، تكبر الإشارات من الملف المستقبل وتسجل أتوماتيكيا بمساعدة قلم التسجيل.



شكل (2–20)

تفسير مخطط طيف NMR:

يفسر المخطط بالاعتماد على عدد الإشارات الظاهرة فيه، موقعها، شدتها وانشطاراتها.

1. **عدد الإشارات:**

توضح عدد الإشارات التي تظهر في طيف المركب تحت الدراسة عدد مجموعة البروتونات المتكافئة الموجودة فيه كما في الشكل (2–21).

2. **موقع الإشارات:**

عند وضع مركب في مجال مغناطيسي فإن البروتونات غير المتكافئة كيميائياً تمتص في مجالات مغناطيسية مختلفة القوة، هذا لأن المجال المستخدم لا يتداخل مع العزم المغناطيسي النووي فقط ولكنه يؤثر على الإلكترونات المرتبطة حول البروتون نفسه، وهذا يولد مجالاً مغناطيسياً حثياً موضعياً ومعاكساً للمجال المستخدم H_0 عند البروتون وهذا ما يسمى بالحجب shielding ويرمز للحجب σ، وبالتالي فإن البروتونات المتحجبة shielded تكون ذات معدل حجب (σH_0) ذي قوة أقل من المجال الحقيقي المستخدم:

$$H = H_0 - \sigma H_0$$

ولذلك كلما زاد حجب بروتون تطلب مجالاً أكثر لإحداث الطنين، فمثلاً بروتون مجموعة (OH) في الميثانول ذو مجال مغناطيسي أكثر تأثيراً من بروتونات مجموعة الميثل؛ لأن ذرة الأكسجين الأكثر سالبية من الكربون تجعل الكثافة الألكترونية أقل، حول بروتون (OH) مقارنة ببروتونات (CH_3)، وبالتالي يمتص بروتون (OH) الأقل حجباً عند قوة مجال أقل وبروتونات المثيل الأكثر حجباً تمتص عند قوة مجال أكثر. كذلك فإن الألكترونات المحيطة بالبروتون تولد مجالاً مغناطيسياً يعاكس أو يقاوم المجال المستخدم عند البروتون حسب موقعها،

فالبروتونات الأروماتية للبنزين تمتص عند مجال أقل بسبب موقعها الذي يولد مجالاً مغناطيسياً مقاوماً للمجال المغناطيسي المستخدم عند البروتون، وهذا يسمى anisotropicdeshielding ، يظهر لمركب رباعي مثيل سيلان (TMS) حزمة حادة القمة عند أعلى قوة مجال، وذلك لأن التحجب على بروتون silane عالي بسبب ضعف السالبية الكهربية للسيلكون، وتمتص معظم بروتونات المركبات العضوية عند المجال الأقل (الجانب الأيسر) مقارنة بـ TMS ، يطلق على بعد مواقع إشارات البروتونات بناءً على التأثيرات الكيميائية بالنسبة للمرجع TMS بالإزاحة الكيميائية chemical shift (δ) التي تقاس بالهرتز وتتناسب مع المجال والشدة المستخدمين في الجهاز.

وبصورة عامة تستخدم أجهزة طنين مغناطيسي بروتوني ذات شدة داخلة مختلفة (100 ، 60 ، 40 ميغا سيكل / ثانية) يلاحظ أن رمز الإزاحة الكيميائية (δ) على التدريج لا تعتمد على شدة الجهاز، حيث بقسمة شدة الرنين (resonance frequency) (بقيمة H_z) على شدة المجال المستخدم (H_2) وتضرب في 10^6 ، لذلك فإن قيمة حزمة عند 300 بالنسبة للمرجع TMS وبالنسبة لشدة المجال المستخدم تكون 300 MH_z وتظهر عند 1.00 δ (تدريج δ)؛ لذلك تدريج وحدات δ كأجزاء من المليون (ppm)، ولذلك فعند استخدام شدة مجال 600 M H_2 تظهر الإشارة أيضاً عند قيمة 1.00 δ لأن موقعها بالنسبة للمرجع 600 H_z

$$\frac{600}{600 * 10^6} * 10^6 = \delta\, 1.00 * 1.00\, pp_m$$

معظم قيم الإزاحة الكيميائية تكون بين صفر إلى 10 ، حيث δ لمركب TMS = 0 وفي حالة استخدام تدريج τ بدلاً من δ يتكون المرجع 10 حسب العلاقة التالية:

$$\tau = 10 - \delta\ pp_m$$

جدول (2–6): مواقع خطوط الطيف لبروتونات بعض المذيبات

solvent	Molecular Formulae	(δ)
Cloroform	$CDCl_3$	2.7
Dimethyl sulfoxide	$(CD_3)_2SO$	2.5
Acetone	CD_3COCD_3	2.05
N,N–Dimethyl formamide	$(CD_3)_2NCHO$	2.76
Pyridine	C_6H_5N	8.7
Tetrahydrofuran	(five-membered ring, O)	3.6

يوضح الجدولان (2–7) و(2–8) قيم الإزاحة الكيميائية لأنواع مختلفة من البروتونات.

جدول (2–7) قيم الإزاحة الكيميائية لبعض بروتونات المثيل، الميثلين والمثين.

methyl protons	τ	δ	methylene protons/ methane protons	τ	δ
CH_3–C	9.1	0.9	C–CH_2–C	8.6	1.4
CH_3–C=C	8.4	1.6	C–CH_2–C=C	7.8	2.2
CH_3–C–C=C	8.9	1.1	C–CH_2–NR2	7.6	2.4
CH_3–Ar	7.7	2.3	C–CH_2–C–Ar	7.3	2.7
CH_3–C–NR_2	8.9	1.1	C–CH_2–NO_2	5.6	4.4
CH_3–C–NO_2	8.4	1.6	C–CH_2–C–NO_2	7.9	2.1
CH_3–C≡N	8.0	2.0	C–CH_2–C≡N	7.7	2.3
CH_3–C–OR	8.8	1.2	C–CH_2–C–OR	8.5	1.5
CH_3–C–OAr	8.7	1.3	C–CH_2–OR	6.6	3.4
CH_3–C(=O)R	7.8	2.2	C–CH_2–OAr	5.7	4.3
CH_3–C(=O)Ar	7.4	2.6	C–CH_2–Cl	6.5	3.5
CH_3–C(=O)NR_2	7.8	2.2	C–CH_2–Br	6.6	3.4
CH_3–C(=O)OR	8.0	2.0	C–CH_2–C(=O)OR	7.7	2.3
CH_3–C(=O)OAr	7.6	2.4	methine protons		
CH_3–C(=O)Br	7.1	2.9			
CH_3–N	7.7	2.3			
CH_3–NR	7.7	2.3	C–CH_2–C	8.5	1.5
CH_3–N–Ar	7.0	3.0	C–CH_2–Ar	7.1	2.9
CH_3–NO_2	5.7	4.3	C–CH_2–C–NO_2	7.5	2.5
CH_3–N–CO.R	7.1	2.9	C–CH_2–C≡N	7.3	2.7
CH_3–OR	6.7	3.3	C–CH_2–C(=O)OR	7.5	2.5
CH_3–OAr	6.2	3.6	C–CH_2–NO_2	5.3	4.7
CH_3–S	7.9	2.1	C–CH_2–OR	6.4	3.6
CH_3–F	5.7	4.3	C–CH_2–OAr	5.4	4.6
CH_3–Cl	7.0	3.0	C–CH_2–S	6.8	3.2
CH_3–Br	7.3	2.7	C–CH_2–Cl	5.9	4.1
CH_3–I	7.8	2.2	C–CH_2–Br	5.9	4.1

جدول (2–8): قيم الإزاحة الكيميائية لبروتونات بعض المركبات العضوية الهامة.

Type of proton	τ	δ	Type of proton	τ	δ
HC=C (isolated)	4.9–4.2	5.1–5.8	HCO–R	0.6–0.3	9.4–9.7
HC=C (conjugated)	4.2–3.4	5.8–6.6	HCO–Ar	0.3–0.0	9.7–10.0
H_2C=C(isolated)	5.5–5.0	4.5–5.0	H_2N–R	5.0–2.0	5.0–8.0
H_2C=C(conjugated)	4.7–4.2	5.3–5.8	H_2N–Ar	6.6–4.0	3.4–6.0
HC≡C(isolated)	7.6–7.3	2.4–2.7	HO–R	9.5–6.0	0.5–4.0
HC≡C(conjugated)	7.3–6.9	2.7–3.1	HO–Ar	6.5	4.5
H–Ar	3.5–2.0	6.5–8.0	HO–CO.R HS–R HS–Ar	0.0–(–)3.0 9.0–8.0 7.0–6.0	10.0–13.0 1.0–2.0 3.0–4.0

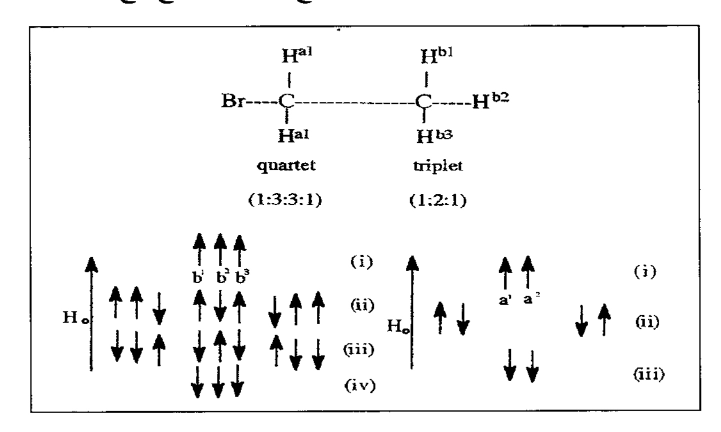
3. شدة الإشارات (مساحة الحزمة):

تتناسب شدة كل حزمة وعدد البروتونات التي تظهر هذه الحزمة، تظهر أغلب الأجهزة تكاملاً يبين قياس المساحة تحت قمة وذلك على شكل رسم متدرج على المخطط NMR يقاس ارتفاع كل تدريج بعدد المربعات البيانية على المخطط؛ حيث تتناسب وعدد البروتونات التي أظهرت الحزمة (انظر شكل 2–21)

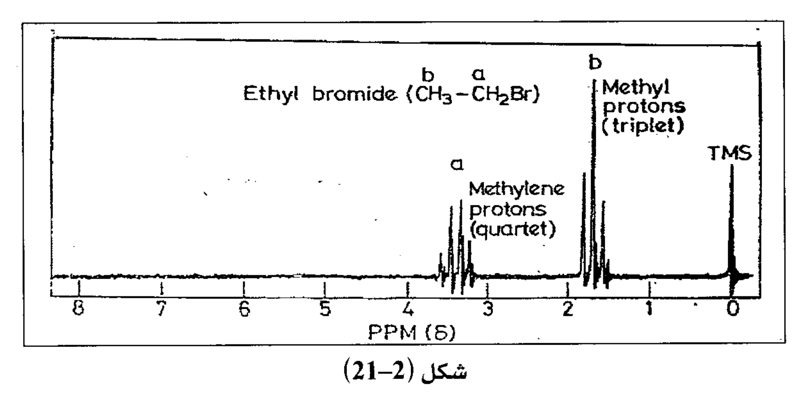
4. انشطار الحزم (ازدواج غزل–غزل) (spin–spin coupling):

هذه الانشطارات مهمة في تحديد البروتونات المجاورة، فيتأثر موقع الطنين لبروتون بواسطة الغزل (البروتونات المجاورة vicinal) ولذلك يعتمد تأثير الحجب على نوع عملية الغزل المتداخل، فإذا كان عزم البروتون المجاور متوافقاً مع المجال المستخدم فإنه يقلل من تأثير الحجب ويزيد تأثير المجال وبالتالي تظهر الحزمة عند مجال أقل (down field) عنها عندما لا يكون هناك ازدواج مع بروتون مجاور، وبالمثل إذا كان توجيه الغزل للبروتون المجاور معاكساً للمجال المستخدم فإنه يزيد من تأثير الحجب ويقلل من تأثير المجال، وفي هذه الحالة تظهر هذه الحزمة عند مجال أعلى (upfield) مما لو لم يكن هناك ازدواج. لذلك يظهر تأثير الازدواج بانشطار الحزمة إلى عدة قمم، فصنف n من البروتونات المتكافئة يشطر حزمة البروتون المجاور إلى n+1 من القمم أو مضاعفاتها عندما تزدوج مع مجموعة من

البروتونات على أن هذا التأثير غير هام بعد ثلاث روابط، ويمكن توضيح ازدواج غزل–غزل (spin–spin coupling) بأخذ بروميد الإيثل شكل (2–21) كمثال: يلاحظ انشطار حزمة الميثيل ($-CH_3$) إلى ثلاثية (ناتج من الازدواج مع بروتونات ($-CH_2$)، وحزمة ($-CH_2$) تنشطر إلى رباعية (ناتج من الازدواج مع بروتونات ($-CH_3$).



انشطار حزم بروتونات ($-CH_2$) و($-CH_3$) إلى رباعية وثلاثية على التوالي ناتج من التداخل الممكن لتوجيه الغزل الناتج من بروتونات الميثيل والميثلين.



شكل (2–21)

وتسمى المسافة بين قمم الحزم المضاعفة (مقياس ازدواج غزل–غزل) بثابت الازدواج J(coupling constant) ويقدر بـ cps أو Hertz، وتكون قيم J في الحزمة المضاعفة متكافئة، الجدول (2–8) يوضح ثابت الازدواج لبعض البروتونات.

جدول (2–8) غزل–غزل ثابت الازدواج **Spin–spin Coupling Constants**

Type	J_{ab} (Hz)	Type	J_{ab} (Hz)	Type	J_{ab} (Hz)
C(Ha)(Hb)	10-15	Ha(Hb)C=C (cis)	6-`12	HaC=CHb (trans)	15-18
Ha—C——C—Hb	6-8	C=C(Ha)(Hb)	0-3	C=C(CHa)(Hb)	4-10
HaC–C=C–CHb	1-2	Ha—C——OHb (when no exchange)	4-6	Hb–C=C–CHa	[illegible]
Hb—C—C—C—C—Ha	0				
benzene ring, Ha and Hb ortho	6-10	benzene ring, Ha and Hb meta	1-3	benzene ring, Ha and Hb para	0-1

التمرين (2–3):

ارسم طيف H' NMR لكل مركب من المركبات الآتية موضحاً فيه موضع كل مجموعة من البروتونات.

$H_3C–C(=O)–O–CH_2–CH_3$ ، p-$CH_3–C_6H_4–CHO$ ، $CH_3–CH_2–Br$

طيف الكتلة Mass Spectrometry:

في طيف الكتلة تعرض الجزيئات على مصدر عال للطاقة، بحيث تكون طاقة هذا المصدر أكبر بكثير من الطاقة المناسبة لعملية الانتقالات التي تتم في الأطياف السابقة الذكر، وتستخدم لذلك حزمة سريعة الحركة من الإلكترونات، تؤدي هذه الظروف من امتصاص الطاقة إلى انفصال إلكترون أو أكثر من الجزيء، فيحدث له تأين ويتحول إلى أيونات موجبة، بالإضافة إلى حدوث تكسير رابطة ضعيفة أو أكثر في الجزيء مما يؤدي إلى تكوين أيونات صغيرة (fragments). وبالتالي يحصل على مخلوط من الأيونات الموجبة التي تختلف في الكتلة mass(m) والشحنة charge(e) ويتم فصل هذه الأيونات بناء على اختلافها في نسبة الكتلة إلى الشحنة (m/e) باستخدام مجال مغناطيسي أو مجال مغناطيسي ومجال كهربي، تسجل نتائج التحليل وتظهر على هيئة مخطط (طيف الكتلة mass spectrum) يوضح كتلة هذه الأيونات وتركيزها.

مما سبق فإن طيف الكتلة يعتمد على عمليتين أساسيتين:

1. عملية تأين تؤدي إلى تكوين الأيون الجزيئي molecular ion وذلك بفقد ألكترون واحد من الجزيء، وكتلة الأيون الجزيئي تساوي كتلة الجزيء لصغر كتلة الألكترون.

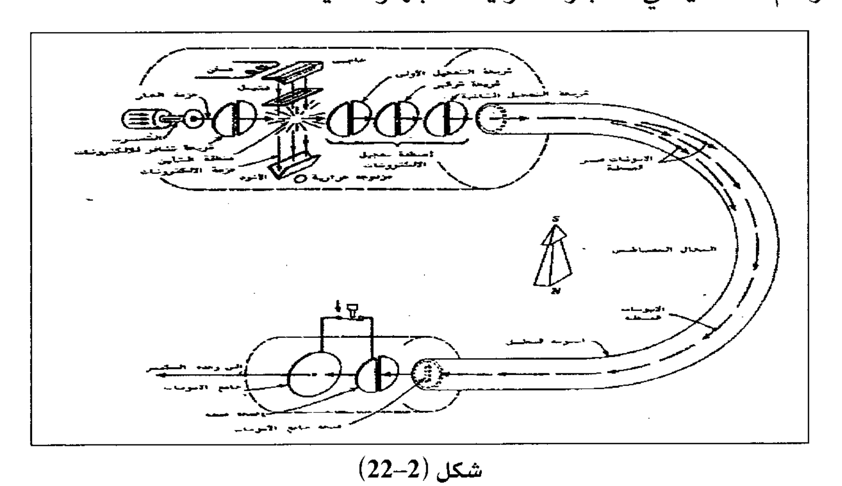
2. العملية الثانية تكسير الأيون الجزيئي إلى أيونات أصغر يمكن تقديرها.

جهاز مطياف الكتلة Mass Spectrometer:

ليس هناك تصميم موحد لأجهزة مطياف الكتلة، ولكنها جميعاً تتوافق مع الغرض من التحليل. ويتكون الجهاز من خمس وحدات رئيسة هي:

1. وحدة وضع العينة — Sample handling
2. حجرة التأين — Ionzation chamber
3. محلل الأيونات — Mass analyzer
4. وحدة جمع الأيونات والتكبير — Ion collector and amplifier
5. وحدة التسجيل — Recorder

إضافة لما سبق يحتوي الجهاز على وحدة تفريغ عالية للهواء، يوضح شكل (2-22) الرسم التخطيطي للأجزاء الرئيسة لجهاز مطياف الكتلة.



شكل (2-22)

ويقوم الجهاز بقياس طيف الكتلة للمادة الغازية والسائلة والصلبة، حيث تحول المادة إلى الصورة الغازية بوضع العينة في وعاء يكون الضغط فيه أكبر مرتين من الضغط في حجرة التأين، يتم وضع العينة الغازية بواسطة محقنة حيث تمدد خلال وعاء العينة، أما السائلة فتدخل بواسطة ماصة صغيرة أو بالحقن، تسخن وحدة وضع العينة إلى 200°C، وإذا كانت درجة انصهار المادة الصلبة أقل من درجة حرارة وعاء العينة تدخل مباشرة.

في حجرة التأين توجد عدة طرق لتأين الجزيئات تتوقف أساساً على نوع العينة

والغرض من التحليل، ومنها التصادم الإلكتروني وتعتبر أكثر الطرق استخداماً، وفيها تعرض المادة في صورتها الغازية في وحدة التأين المفرغة إلى تيار من الإلكترونات ذات طاقة تبلغ 70 إلكترون فولت، فتتأين الجزيئات وتكون أيونات موجبة الشحنة، ومن الطرق الأخرى التأين بواسطة مجال كهربائي عالي، فتسحب الالكترونات من الجزيئات إلى القطب الموجب مؤدية لتكوين أيونات موجبة هناك، وطريقة التأين الكيميائي ويستخدم في ذلك الميثان.

في محلل الكتلة يتم فصل مخلوط الأيونات الناتجة من وعاء التأين على أساس اختلاف هذه الأيونات في نسبة الكتلة إلى الشحنة (m/e)، وبذلك يمكن رصد وتسجيل هذه الأيونات كل على حدة في وحدة التسجيل.

تفسير طيف الكتلة:

في طيف الكتلة يتناسب ارتفاع الحزمة مع العدد النسبي الوفرة (abundances) للأيونات الناتجة من العينة، فإذا قذفت العينة بتيار إلكتروني ذو طاقة 15-7 إلكترون فولت فالحزمة الأم هي حزمة الايون الجزيئي وبالتالي الوزن الجزيئي للعينة، وإذا استخدم تيار الكتروني ذو طاقة 70 إلكترون فولت فإن الوزن الجزيئي الأساسي ينكسر إلى العديد من الأيونات الصغيرة، في هذه الحالة تسمى الحزمة الأكثر وفرة (basepeak) وتأخذ نسبة 100٪، وبقية الحزم تأخذ قيم مئوية نسبة إلى (basepeak). ويزداد ثبات الأيون الجزيئي إذا احتوى على نظام إلكتروني π (عدم تمركز الشحنة)، وعلى العموم يقل الثبات للأيون الجزيئي حسب الترتيب التالي:

aromatic compounds > conjugated polyenes > alkanes > cycloalkanes > ketones > amines > esters > ethers > carboxylic > branched chain hydrocarbons > alcohols

المركبات التي تحتوي على عدد زوجي من ذرات النتروجين يكون الأيون الجزيئي ذا قيمة فردية.

1. **الألكانات Alkans**: الألكانات مستقيمة السلسلة يحدث الانشطار فيها بين رابطة كربون–كربون فينتج عن ذلك سلاسل متجانسة مثل البيوتان يكون الانشطار بين كربون1كربون وينتج من ذلك جذر ميثل أو أيزوبيل كربونيوم (m/e = 43): أما الانشطار بين كربون 2 وكربون 3 فينتج عن ذلك جذرإيثل وتكوين أيون إيثل كربونيوم (m/e = 29) في الألكانات المتفرعة قد يؤدي الانشطار إلى تكوين أيون كربونيوم ثانوي أو ثالثي والتي يعد أكثر ثباتاً من الأيونات الأولية؛ ولذلك فينشطر أيزوبيوتان معطياً أيون أيزوبروبيل كربونيوم الذي يعد أكثر ثباتاً من البربونيوم العادي.

$$[(H_3C)_3C—R]^{+} \longrightarrow [(H_3C)_3C^{+}]^{+} \quad R^{\cdot}$$

2. **الألكينات Alkens**: يعطي أيون ألكيل كربونيوم.

$$[R—CH_2—CH{=}CH_2]^{+\cdot} \longrightarrow R^{\cdot} + [\overset{+}{C}H_2—CH{=}CH_2 \rightleftharpoons CH_2{=}CH{=}CH_2^{+}]$$

في الألكينات الحلقية

يمثل الهكسين الحلقي الشكل التقليدي الذي يؤدي بعد ذلك إلى تفاعل ديلز–ألدر.

$$[\text{cyclohexene}]^{+\cdot} \longrightarrow [\text{butadiene}]^{+\cdot} + \text{ethylene}$$

4. **الألكاينات:Alkynes** يتشابه طيف الألكاينات مع الألكينات.

$$\left[HC-C\equiv C-CH_2 \vdots R\right]^{+\cdot} \longrightarrow R^{\cdot} + \left[HC-C\equiv C-CH_2^{+}\right]^{+\cdot} \rightleftharpoons \left[HC-\underset{H}{C}=C=CH_2^{+}\right]^{+\cdot}$$

5. الهيدروكربونات الأروماتية: شطر حلقة البنزين يحتاج إلى طاقة عالية؛ ولذلك تعطى الهيدروكربونات عادة إشارة الأيون الجزيئي، وعندما تحمل هذه الحلقة مجموعة ألكيل فإن الانشطار الفصل يحدث من موضع البنزين وينتج أيون $C_7H_7^+$ (MR = 91) حيث يتوقع أن يكون أيون بنزويل كربونيوم؛ الذي يتعدل إلى أيون تربيليوم tropyluim.

H2, C, H, CH2+, +

CH3, C, CH3, H, CH3, C+, H, +CH3, +, CH3

m / e =105

وعندما يتصل بالبنزين مجموعة بروبيل أو أكبر من هذه المجموعة، فإنه يحدث نوع من التعديل يسمى تعدل ماكفرتي Mclafferty، فيؤدي إلى تكوين

H2, C, CH2, CH, CH3, H, H, +., CH2, H, H, +., +, CH2, C, CH3, H

6. الكحولات والفينولات Alcohols and phenols: أهم انشطار للكحولات هو فقد مجموعة ألكيل.

$$\left[R-C(R')(R'')-OH \right]^{+\cdot} \longrightarrow R^{\cdot} + R'-C(R'')=\overset{+}{O}H$$

ثاني أهم انشطار للكحولات يشتمل على نزع الماء. ويزداد الميل إلى نزع الماء كلما زاد طول السلسلة الكحولية

$$\left[R-CH(H)-(CH_2)_n-CHR''(OH) \right]^{+\cdot} \longrightarrow \left[R-CH-(CH_2)_n-CHR'' \right]^{+\cdot} + H_2O$$

الكحولات التي تحتوي على أربع ذرات كربون أو أكثر تتعرض إلى فقد الماء وإيثلين

$$\left[H_2C(OH)-H_2C-C(H_2)-CH(H)-R \right]^{+\cdot} \longrightarrow \left[H_2C=HC-R \right]^{+\cdot} + H_2O + H_2C=CH_2$$

أما الفينولات فيعطي طيف الكتلة لها m/e أقل من الوزن الجزيئي بمقدار 28 وحدة كتلة نتيجة فقد أول أكسيد الكربون.

7. الإيثرات Ethers:

يتشابه الانشطار للإيثرات نوعاً ما مع الكحولات. فيحدث شطر كربون–كربون بالنسبة لذرة كربون ألفا وينتج ايون يحمل شحنة موجبة على الأكسجين.

$$[R-CH_2-OR]^{+\cdot} \longrightarrow CH_2=\overset{+}{O}R + \dot{R}$$

قد يحدث انشطار كربون–أكسجين وينتج أيون كربونيوم، النوع الثالث من الانشطار ويحدث فيه تعديل لأحد أيونات.

$$R-\overset{H}{C}=\overset{+}{O}-\underset{R}{CH}_{\alpha}-\overset{H}{C}H_{2\,\beta} \longrightarrow R-\overset{H}{C}=\overset{+}{O}H + \underset{R}{HC}=CH_2$$

يحدث الانشطار في الألدهيدات عند إحدى الرابطتين المتصلة بمجموعة الكربونيل، ويسمى شطر α–cleavage

$$[R-\overset{H}{C}=O]^{+\cdot} \longrightarrow R-C\equiv\overset{+}{O} + \dot{H}$$

$$[R-\overset{H}{C}=O]^{+\cdot} \longrightarrow H-C\equiv\overset{+}{O} + \dot{R}$$

ثاني أهم انشطار قد يحدث للألدهيدات هو شطر بيتا β–cleavage.

$$[R-H_2C-HC=O]^{+\cdot} \longrightarrow HC\equiv\overset{H}{C}-\dot{O} + R^{+}$$

ثالثاً: انشطار للألدهيدات يحدث مع تعديل tMc Laffer ty

$$[R-CH(H)-CH(R)-CH_2-C(=O)-H]^{+\cdot} \longrightarrow RHC=CHR + [H_2C-H_2C-OH]^{+\cdot}$$

8. الكيتونات Ketones: الكيتونات غير الحلقية تتشابه في انشطارها مع الألدهيدات حيث تفقد مجموعة الالكيل بكسر ألفا α–cleavage وتفقد مجموع الالكيل الأطول والمتصلة بالكربونيل في 2–butanone. يحدث فقط لمجموعة الإيثل أكثر من مجموعة الميثل.

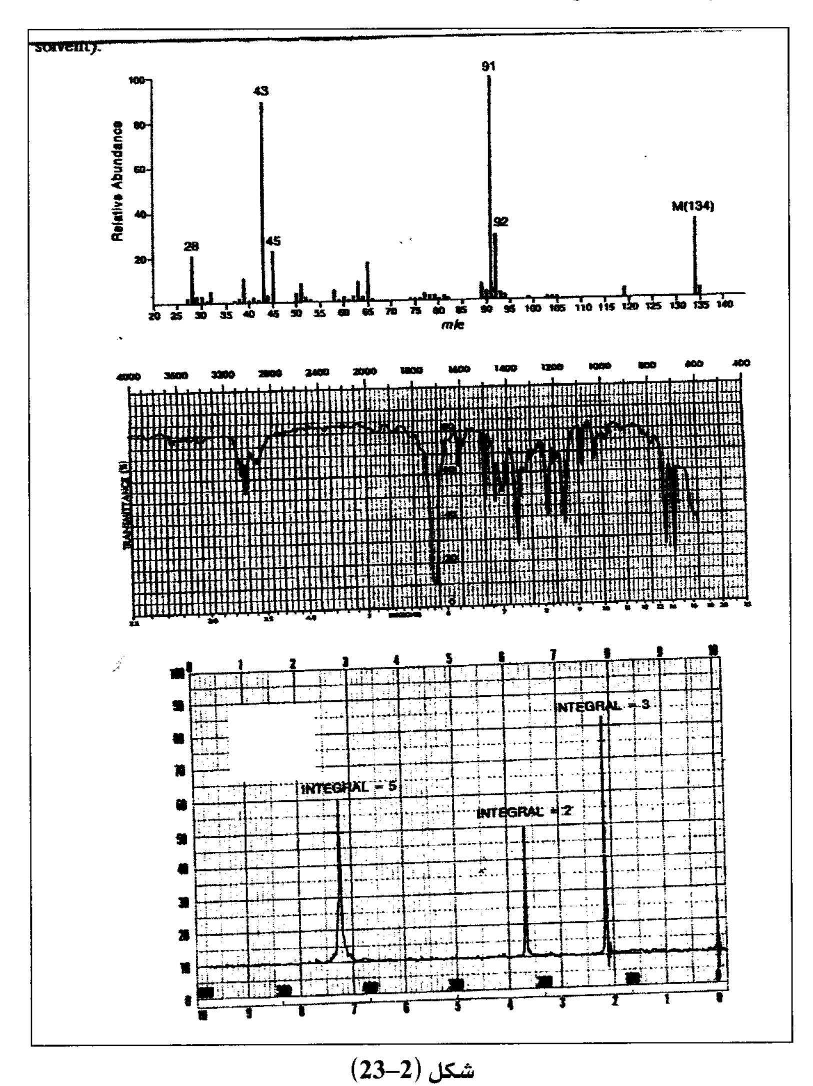
عندما يحتوي الكيتون على الأقل مجموعة الألكيل متصلة بالكربونيل تتكون من ثلاث أو أكثر من ذرات الكربونيل يحدث فقد لـ (Mc Lafferty)

$$\left[H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H_2}{C}-H_2C-HC(H)R \right]^{+\cdot} \longrightarrow \left[H-\overset{O-H}{\overset{|}{CH}}-CH_2 \right]^{+\cdot} + \overset{H-C-R}{\overset{\|}{CH_2}}$$

تمثل الأشكال (2-23-25) التكسيرات 2,2,4-trimethylpentane والبنزين Di isopropyl ether على التوالي.

التمرين (2-4):

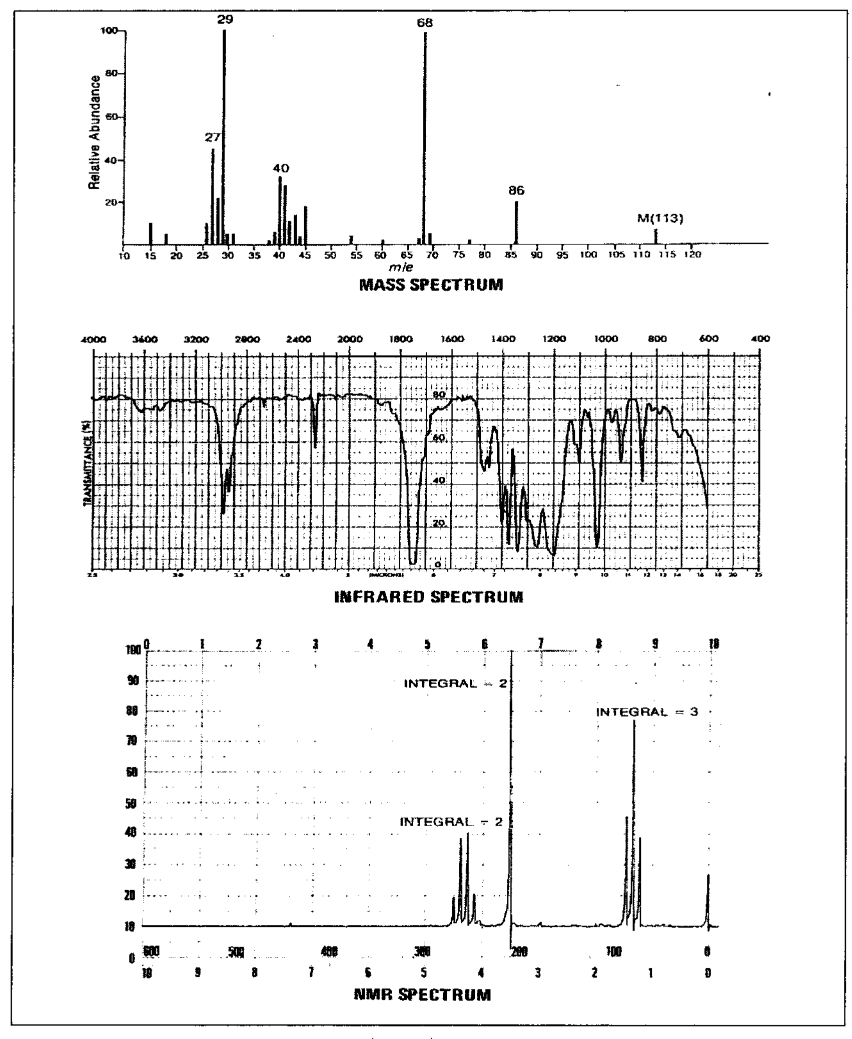
مركب صيغته الجزيئية $C_9H_{10}O$ سجل له طيف تحت الحمراء وطيف الرنين النووي المغناطيسي وطيف الكتلة للبروتون كما في الشكل (2-23). ما هي الصيغة التركيبية للمركب المجهول؟



شكل (2-23)

التمرين (2-5):

مركب صيغته الجزيئية $C_5H_7NO_2$ سجل له طيف تحت الحمراء وطيف الرنين النووي المغناطيسي وطيف الكتلة للبروتون كما في الشكل (2-24). ما هي الصيغة التركيبية للمركب المجهول؟



شكل (2-24)

تقرير عملي (2)

الثوابت الفيزيائية والقياسات الطيفية للمركبات العضوية

التمرين (1):

سجل درجة الانصهار أو الغليان للمركبات التي أمامك في المعمل:

اسم المركب	درجة الانصهار أو الغليان المقاسة	درجة انصهار أو الغليان التي على الزجاجة

$$\text{النسبة المئوية للخطأ (٪)} = \frac{\text{الدرجة المقاسة} - \text{الدرجة الأصلية} \times 100}{\text{الدرجة الأصلية}} =$$

التمرين (2):

كيف يمكن بطريقة سريعة التأكد من أن مادة البنزاميد المحضرة معملياً نقية مقارنة بالمادة الأصلية الموجودة في العبوة؟

التمرين (3):

حدد مجال استخدام الأجهزة التالية مع تطبيق تجربة كل منها وتسجيل النتائج:

الجهاز	مجال الاستخدام	اسم المركب والثابت المقاس في التجربة
1- بيكنومتر		
2- مكسرأبيAbbe		
3- بولارمتر polarimeter		

التمرين (4):

طابق المركبات الآتية مع قائمة امتصاصات المميزة لها في الأشعة تحت الحمراء :(cm^{-1})

بنزاميد، حمض بنزويك، بنزونيترل

أ) 308 (w) nothing, 3000–2800, 2230 (s), 1450 (s), 760 (s), 688 (s)

ب) 3200–2400 (s), 1685 (b, s), 705 (s)

ت) 3350 (s), 3060 (m), 1635 (s)

s = strong , m = medium , w = weak , b = broad

التمرين (5):

طابق البروتونات التي تحتها خط في كل مركب من المركبات الآتية مع الإزاحة الكيميائية الصحيحة (δ)، مع توضيح عدد الانقسامات وسجل المعلومات في الجدول.

.1

$C_6H_5-CH_2-\underline{CH_3}$

.2

$H_3C-CO-\underline{CH_2}-CO-CH_3$

.3

$C_6H_5-C(CH_3)_2\underline{H}$

أ) δ 1.4 ، ب) δ 3.5 ، جـ) δ 3.0

رقم المركب	البرتونات المحددة	عدد الانقسامات
1		
2		
3		

الفصل الثالث

تنقية وفصل المواد العضوية

- تنقية المواد الصلبة.
- تنقية المواد السائلة.



الفصل الثالث

تنقية وفصل المواد العضوية

تنقية المركبات العضوية من أهم التقنيات التي تجرى في معامل الكيمياء العضوية لزيادة الثقة في قيم الثوابت الفيزيائية المعطاة وكذلك لنجاح التجارب المعملية. وهناك طرق تتبع لتنقية المركبات السائلة وأخرى لتنقية المركبات الصلبة.

تنقية المواد الصلبة:

البلورة Crystallization:

لإزالة الشوائب المصاحبة لنواتج التفاعلات وللحصول على هذه النواتج نقية فإنه من الواجب التخلص من هذه الشوائب عن طريق البلورة التي تعد أكثر الطرق استخداماً لتنقية المركبات العضوية، تعتمد البلورة على أن هذه الشوائب لها خواص تختلف عن خواص الناتج المراد تنقيته، وتتم بإذابتها جميعاً في مذيب مناسب، وبالتالي فإن الشوائب إما أن تكون غير ذائبة أو ذائبة، حتى بعد انتهاء بلورة الناتج المراد تنقيته، ولذا يمكن فصلها عنه في الحالتين السابقتين. وتتم عملية البلورة حسب الخطوات التالية:

1. اختيار المذيب.
2. إذابة المادة الصلبة في أقل كمية من المذيب الساخن.
3. ترشيح المحلول الساخن.
4. التبريد.

5. فصل البلورات من المحلول.

6. تجفيف البلورات.

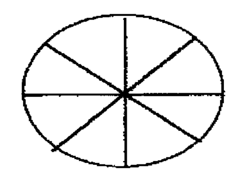
1. **اختيار المذيب:** تعد هذه الخطوة من أصعب الخطوات، ويعتمد اختيار المذيب جدول (3–1) على قدرته على إذابة أكبر قدر من المركب وهو ساخن وأقل كمية وهو بارد، وأن لا يتفاعل كيميائياً مع المركب المراد تنقيته، ومن الشروط الواجب توافرها في المذيب أيضاً أن تكون درجة غليانه معتدلة حتى يمكن إزالته بسهولة عند تجفيف البلورات، وأن لا تزيد درجة غليان المذيب عن درجة انصهار المادة بدرجة كبيرة حتى لا تتحول المادة إلى قطرات زيتية ويتبلور مرة أخرى بالشوائب. ومن المذيبات التي تستخدم عادة: ماء مقطر، مثانول، إيثانول، حمض الخليك، إيثر بترولي (موزع على أساس درجات غليان 40–60, 60–80, 80–100, 100–120°C) تليها المذيبات الآتية: الإيثر، الكلوروفورم، خلات الإيثل، ثنائي ميثيل فورمايد)، وقد يستخدم أكثر من مذيب في عملية البلورة يكون المذيب الأول أكثر إذابة للمادة من المذيب الثاني وعند أول نقطة تحدث تعكير يوقف إضافة المذيب الثاني، يترك لفترة حتى تتكون البلورات ويجب أن لا يزيد حجم المذيب الثاني عن حجم المذيب الأول.

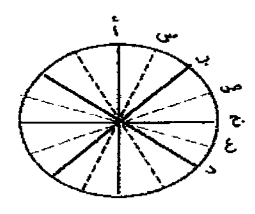
2. **إذابة المادة الصلبة في المذيب:** تطحن المادة وتوضع في دورق مخروطي صغير، تضاف إليها كمية قليلة من المذيب وذلك على دفعات، ثم تضاف خرزتين من خرز الغليان، تسخن المحتويات على سخان كهربائي أو حمام مائي مع التحريك من آن لآخر حتى درجة غليان المذيب، تكرر عملية التحريك والتسخين بعد إضافة المذيب مع ملاحظة مدى ذوبانية المادة الصلبة.

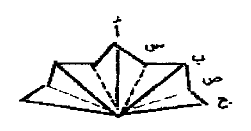
جدول (3–1): المذيبات العامة المستخدمة في البلورة

Solvent[a]	B.P.(°C)	Isoelectric constant	Soluability in H_2O (g/100g)
Pentane	36	2.0	003
Hexane	69	1.9	imiscible
Light petrolium	60-80	0.2	imiscible
Cyclohexane	81	2.0	Slight-miscible
Toluene	110	2.4	Slight-miscible
Diethylether	35	4.3	7.5
Ethylacetate	77	6.0	9.5
Acetic acid	118	6.2	miscible
Dichloromethane	40	9.1	2.0
Acetone	56	21	miscible
Propan-2-ol	82	18	miscible
Ethanol	78	25	miscible
Methanol	65	34	miscible
Dimethylformamide	154	38	miscible
Dimethylsulfoxide	189	45	miscible
Water	100	80	-------------------------

3. **الترشيح:** يلزم للترشيح إعداد جهاز الترشيح، ويتكون من دورق مخروطي وقمع واسع ذي ساق قصيرة، ويحتوي على ورقة ترشيح مطوية حسب الشكل (3–1)، تبلل الورقة بقليل من المذيب وكذلك يوضع في الدورق قليل من المذيب ثم يوضع الجميع على السخان حتى يحتفظ بالنظام ساخناً ولا تتكون البلورات في أثناء الترشيح، تصب المحتويات من دورق الإذابة على دورق الاستقبال من خلال ورقة الترشيح، تغسل الورقة بعد انتهاء الترشيح بقليل من المذيب الدافئ.







شكل (3–1)

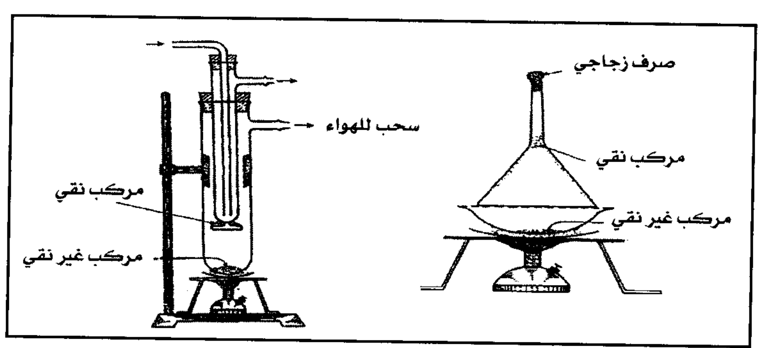
4. **التبريد:** الهدف من التبريد هو الحصول على أكبر كمية من بلورات المركب الذي رشح سابقاً مع إبقاء الشوائب ذائبة في المحلول. والتبريد هنا يتم إما في درجة حرارة الغرفة أو في ماء بارد أو ثلج، إلا أن التبريد عند درجة حرارة الغرفة حيث يتم الحصول على بلورات كبيرة. وفي بعض الحالات التي لا تتكون فيها بلورات يلزم خدش الجدار الداخلي للدورق المحتوي على محلول المركب وذلك عند السطح السائل بواسطة ساق زجاجي والهدف من ذلك تكوين نواة لنمو البلورات وفي بعض الحالات عندما تكون لدينا بلورات نقية من نفس المركب تضاف بعض البلورات للمحلول. وفي المركبات التي يحصل فيها على زيت وليس بلورات (المركبات ذات درجة انصهار منخفضة لابد من البلورة عند درجات حرارة منخفضة وإعطاء الوقت الكافي للتبريد).

5. **فصل البلورات:** تتم عملية الفصل بالترشيح عن طريق خفض الضغط في إناء الترشيح الذي هو قمع بوخنر أو قمع هيرش (يستخدم الأول في حالة ترشيح كمية كبيرة من البلورات والثاني في حالة إذا ما كانت البلورات قليلة على الترتيب، مثبت على دورق ذي فتحة جانبية يسحب من خلالها الهواء بواسطة مضخة، تغطى قاعدة القمع بورقة ترشيح بنفس مساحة القاعدة بحيث تغطي جميع فتحات القمع وتبلل بقليل من المذيب حتى تلتصق الورقة بقاعدة القمع، يصب المحلول الذي به المادة الصلبة المترسبة (أو المتبلورة) في القمع وعند شفط الهواء من داخل دورق بوخنر يمر المحلول بسرعة تحت تأثير الضغط الجوي أعلاه تاركاً المادة الصلبة في القمع يستمر شفط الهواء مدة قليلة حتى يزال كل المحلول، يفك الخرطوم الموصل للمضخة قبل غلق صنبور الماء ويجب وضع مصيدة بين القمع والمضخة لمنع دخول الماء داخل القمع عند حدوث شفط في الاتجاه العكسي.

6. **تجفيف البلورات:** تزال البلورات من قمع بوخنر وتضغط بين ورقتي ترشيح وتجفف في الهواء أو في جهاز تجفيف عادي أو مفرغ أو في فرن عند درجة حرارة أقل من درجة انصهار المادة.

التسامي:

تستخدم هذه التقنية في تنقية المركبات العضوية التي تحتوي على شوائب غير متطايرة، وبتسخين المركب الصلب المراد تنقيته من هذه الشوائب يتحول من الحالة الصلبة إلى الحالة البخارية دون المرور بالحالة السائلة وعندما يبرد يعود للحالة الصلبة مباشرة تاركاً الشوائب ويستخدم ذلك الجهاز شكل (3-2) وفي عملية التسامي يوضع المركب غير النقي في طبق ويغطى بورقة ترشيح ثم يوضع عليها قمع مقلوب، تسد فتحة القمع بقطعة صوف زجاجي يسخن الطبق فيتحول المركب إلى الحالة البخارية ماراً من مسام ورقة الترشيح ثم يعود إلى الحالة الصلبة عند ملامسته السطح الداخلي البارد للقمع تاركاً الشوائب على الطبق. من المواد التي يمكن تنقيتها بهذه الطريقة الكافور، النفثالين، سداسي كلوريد الإيثان، الأنثراسين ويمكن إجراء عملية التسامي تحت ضغط منخفض باستخدام مضخة مائية أو زيتية.



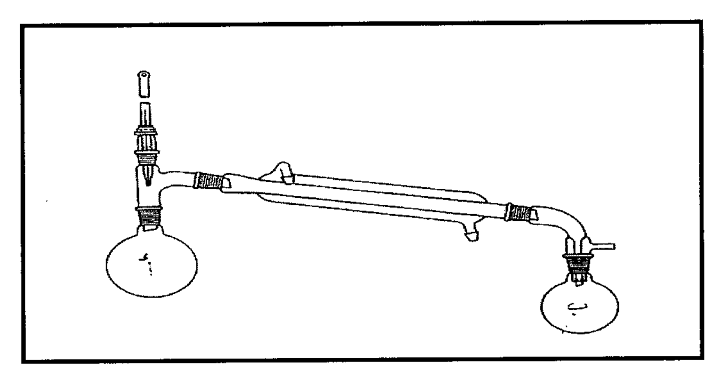
شكل (3-2)

تنقية المواد السائلة:

التقطير Distillation:

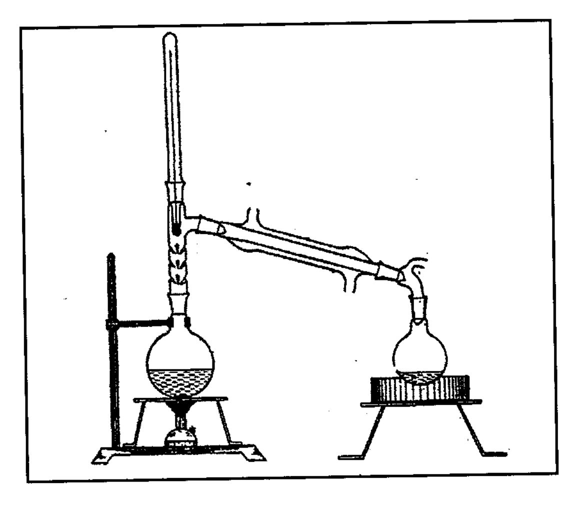
وهو من أهم طرق تنقية السوائل، ويعتمد على اختلاف درجات الغليان لهذه السوائل. وهناك عدة أنواع من التقطير: التقطير البسيط، التقطير التجزيئي، التقطير تحت ضغط منخفض، التقطير البخاري.

التقطير البسيط Simple Distillation: وهذه الطريقة تستخدم لتنقية السوائل التي لا تتحلل عند درجة غليانها وتحتوي على شوائب غير متطايرة، ويمكن بها فصل السوائل التي تختلف درجة غليانها بحوالي 70 – 80°م، مثل: الأنيلين (درجة غليانه 184°م) يمكن فصله بسهولة من الإيثر(درجة غليانه °35م) أو من الإيثر البترولي درجة غليانه 40 – 60°م) بالتقطير البسيط. الشكل (3–3) يوضح جهاز التقطير البسيط حيث يوضع السائل غير النقي المراد تقطيره في دورق التقطير (أ) (حوالي نصف حجم الدورق) مع وضع أيضاً خرزتين للغليان، تسخن على سخان كهربائي (في حالة المركبات غير القابلة للاشتعال وذات درجة غليان عالية) أو على حمام مائي (للمركبات ذات درجات غليان منخفضة والقابلة للاشتعال)، في أثناء التسخين يبدأ بجمع المركب ذي درجة الغليان المنخفضة في دورق الاستقبال (ب) عن طريق المكثف، ويلاحظ ثبوت درجة حرارة الترمومتر المثبت على الدورق وعندما تبدأ درجة الحرارة في الارتفاع يغير دورق الاستقبال (ب) بآخر ويجمع المركب الذي يليه بنفس الطريقة ويراعى أن تكون التوصيلة المتصلة بدورق الاستقبال محتوية على فتحة متصلة بالهواء.



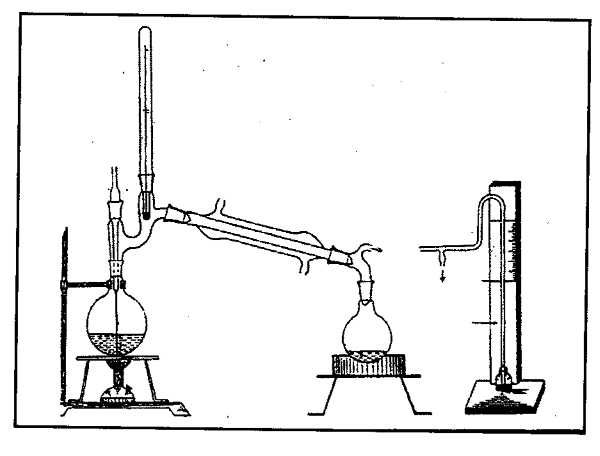
شكل (3-3)

التقطير التجزيئي Fractional Distillation: هذه التنقية مفيدة في فصل محتويات مخلوط من السوائل تختلف في نقطة غليانها بحوالي 30°م أو أكثر، فمثلاً يمكن فصل مخلوط مكون من البنزين (درجة الغليان 80°م) والتلوين(درجة غليانه 110°م)، الجهاز كما في الشكل (3-4) لا يختلف عن جهاز التقطير البسيط السالف الذكر سوى أنه يحتوي على عمود تجزيئي يثبت قبل المكثف، وأعمدة التجزيء متنوعة الشكل وأكثرها استخداماً هو النوع الذي يحتوي بداخله على مواد تعطي مساحة واسعة داخل العمود مثل الخرز الزجاجي حيث يعتمد مبدأ التجزيء على تأمين سطح واسع داخل العمود ليعمل على التدرج في معدل درجة الحرارة تدرجياً كلما ارتفع البخار إلى أعلى وبالتالي للفصل بين البخار الصاعد والسائل المتكثف والذي يعود مرة أخرى إلى دورق التسخين، بالتالي المركبات ذات درجة غليان مرتفعة تتكثف وتعود إلى الدورق وهكذا حتى يصل المكون ذو الدرجة المنخفضة أعلى العمود ثم يمر خلال المكثف، يجمع السائل المكثف في دورق الاستقبال بمعدل 15-10 قطرة في الدقيقة يليه جمع المكون الذي يليه في درجة الغليان حيث ينفصل بالطريقة السابقة نفسها ويجمع في دورق آخر...... وهكذا حتى نحصل على عدة دوارق تحتوي على سوائل متدرجة في درجات غليانها فالأول درجة غليانه أقل من الثاني وهذا أقل من الثالث، وهكذا.



شكل (3–4)

التقطير تحت ضغط مخلخل Vacuum Distillation: وهو نمط من أنماط التقطير يستخدم فيه ضغط منخفض، وذلك للمواد التي يحدث لها تكسير أو تحلل عند أو أقل من درجة غليانها الطبيعية، كذلك تستخدم هذه الطريقة للمواد التي لها درجة غليان عالية حيث يصعب تقطيرها بالطريقة العادية، يستخدم في ذلك جهاز كما هو واضح من الشكل (3–5)، ويتكون من دورق تقطير، توصيله كلايزن بها جيب للترمومتر كما توجد في إحدى فتحاتها أنبوبة شعرية طويلة لخروج الهواء، والفتحة الثالثة متصلة بالمكثف الذي يتصل بدورق الاستقبال. يصب السائل المراد تقطيره في دورق التقطير إلى نصف حجمه، وتوصل فتحة توصيلة الاستقبال بالمضخة المائية أو الزيتية عبر مانومتر لتسجيل الضغط، في حالة استخدام المضخة الزيتية توضع مصيدة لتبريد البخار، وذلك بالهواء البارد أو الثلج الحادة للحصول على أكبر كمية من البخار المتكثف، وعند ضغط معين يسخن السائل في دورق التقطير ويجمع في دورق الاستقبال، ثم تسجل درجة الحرارة والضغط لكل جزء.

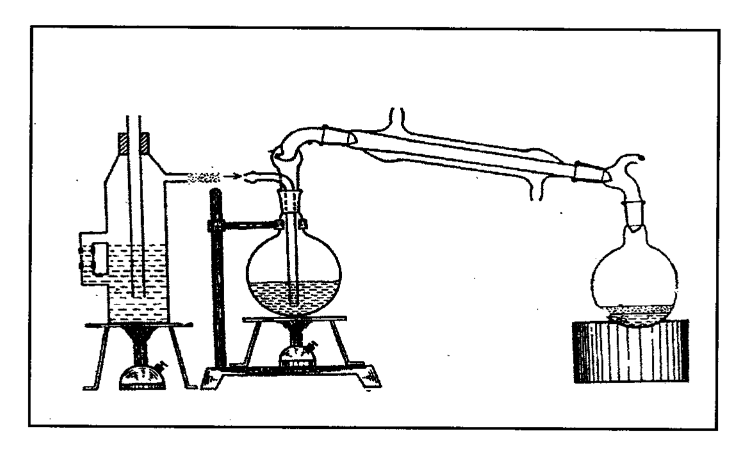


شكل (3-5)

التقطير البخاري Steam Distillation: تستخدم هذه الطريقة لتنقية المركبات العضوية ذات درجات غليان عالية، وقد تتحلل عند نقاط غليانها، هذه المواد غير قابلة للامتزاج مع الماء، فعند تسخين خليط منها والماء فإن درجة غليانها تكون عند تساوي الضغط الجوي P مع مجموع الضغط البخاري للسائل P'' وللماء P' حسب المعادلة:

$$P = P'' + P' \qquad \text{(من تعريف درجة الغليان)}$$

وهذا يعني أن الضغط البخاري لسائل P'' أقل من الضغط الجوي عندما يخلط مع البخار. وهذه النتيجة تؤدي إلى تقطير السائل عند درجة حرارة أقل من نقطة غليانه العادية. يتكون جهاز التقطير كما في الشكل (3-6) من مولد بخار، حيث يمر البخار من فتحة في المولد إلى دورق التقطير الساخن، فيختلط بخار السائل مع بخار الماء، بعد ذلك يتكثف في المكثف ويجمع في المستقبل وفي حالة ترسب المادة بعد تكثفها تفصل من بخار الماء بالترشيح، أما إذا بقيت في حالتها السائلة فتفصل باستخدام قمع الفصل، وتستخدم هذه الطريقة في فصل وتنقية الزيوت النباتية الطبيعية من مصادرها المختلفة.



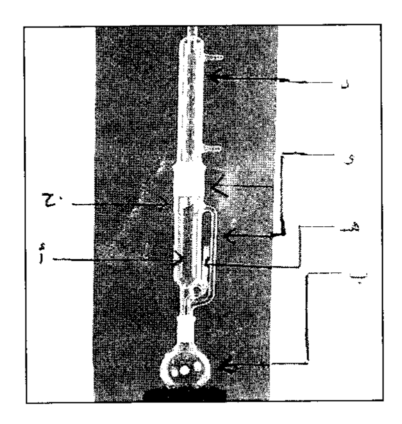
شكل (3-6)

الاستخلاص بالمذيبات:

تستخدم هذه التقنية لفصل مادة من مخاليطها التي توجد في الطبيعة أو لفصل بعض المواد من المحاليل التي توجد بها، أو لفصل الشوائب الذائبة.

استخلاص المواد الصلبة: تستخدم هذه الطريقة لاستخلاص بعض القلويات من أوراق الشجر أو لاستخلاص بعض النكهات من البذور وغيرها من أجزاء النباتات ويستخدم لهذا الغرض جهاز يسمى السوكسلت شكل (3-7)، حيث يوضع الخليط الصلب في أنبوب ورقي مسامي، وهذه بدورها يوضع في الحيز (أ) الخاص به داخل الجهاز، يصب المذيب في دورق مستدير القاع (ب) ويثبت فوق السوكسلت (ج) ثم يثبت المكثف (د) فوق الأخير، يسخن المذيب حتى الغليان فيتبخر عن طريق الأنبوبة (هـ) ثم يتكثف مرة أخرى عند وصوله المكثف وينزل على هيئة سائل في الأنبوب الورقي الموجود داخل السوكسلت فيعمل على إذابة المركب المراد استخلاصه، عندما يمتلئ الأنبوب بمحلول المذيب ويصل إلى الحد العلوي للسيفون (و) يفرغ المحلول تلقائياً إلى الدورق السفلي، ثم يتبخر المذيب مرة أخرى تاركاً المذاب في الدورق حيث يتكثف بعد ذلك المذيب وينزل على الأنبوب الورقي ليذيب من جديد

المركب المراد استخلاصه، وهكذا تتكرر العملية. يراعى في هذه العملية اختيار المذيب المناسب للمركب المراد فصله من حيث عدم تفاعله معه كيميائياً، بالإضافة لسهولة فصله منه بعد ذلك باستخدام جهاز البخر الدوار شكل (1-15-ج).

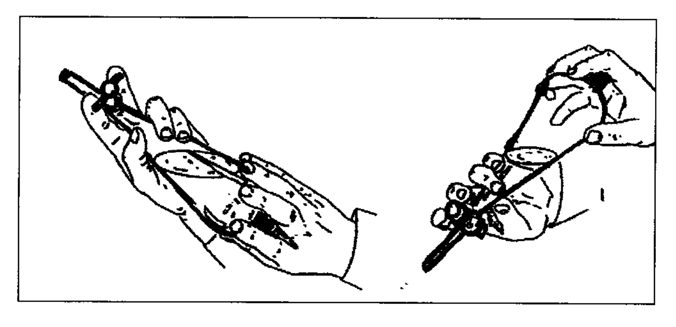


شكل (3-7)

استخلاص المحاليل: لاستخلاص مادة ذائبة في مذيب ما يستخدم قمع فصل، وهذا يتخذ أشكالاً مختلفة منها الدائري والكمثري كما ذكر في الباب الأول، شكل (1-3)، وكذلك إلى استخدام مذيب آخر لا يمتزج مع المذيب الموجود فيه المادة، وتتم عملية الفصل على النحو التالي:

يصب المحلول في قمع الفصل من خلال قمع صغير مثبت على فوهة قمع الفصل بعد أن يثبت الأخير على حلقة حديدية مثبتة على حامل حديدي، يضاف المذيب المناسب ثم تغلق فوهة القمع بسدادة مع دهن السدادة بالفازلين حتى لا تلتصق ويصعب فتحها. بعد ذلك يمسك القمع بطريقة معينة كما في الشكل (3-8)، يرج بلطف مرة أو مرتين ثم يمسك بطريقة معكوسة بحيث توجه فوهته إلى أسفل مع إحكام مسك فوهة القمع ويكون طرف الصمام إلى أعلى يفتح الصمام تدريجياً لمعادلة الضغط الذي قد ينشأ داخل القمع نتيجة للرج مع الضغط الجوي، يغلق

الصمام مرة أخرى وتعاد عملية الرج ومعادلة الضغط عدة مرات حتى يتم التأكد من عدم وجود ضغط عال داخل القمع، وفي المرات الأخيرة يكون الرج بشدة، يوضع بعد ذلك على الحلقة الحديدية كي يتضح الحد الفاصل بين طبقتي السائلين، تفصل الطبقة السفلية في دورق زجاجي آخر من خلال فوهة الصمام، يبحث بعد ذلك عن المادة المذابة في إدى الطبقتين حيث يبخر المذيب في المبخر الدوار شكل (1-13-ج).



شكل (3-8)

الفصل الكروماتوجرافي: الفصل الكروماتوجرافي من الطرق المهمة في التحليل الكيميائي لفصل المخاليط التي يصعب فصلها بواسطة طرق الفصل العادية، وتعتمد هذه التقنية على توزيع المادة بين طورين أحدهما ثابت والآخر متحرك، الطور الثابت قد يكون صلباً أو سائلاً محملاً (ممتزا) على دعامة جامدة، أما الطور المتحرك يكون عادة سائلاً عضوياً. تنقسم تقنيات الفصل الكروماتوجرافي حسب ميكانيكية الفصل إلى قسمين رئيسين هما:

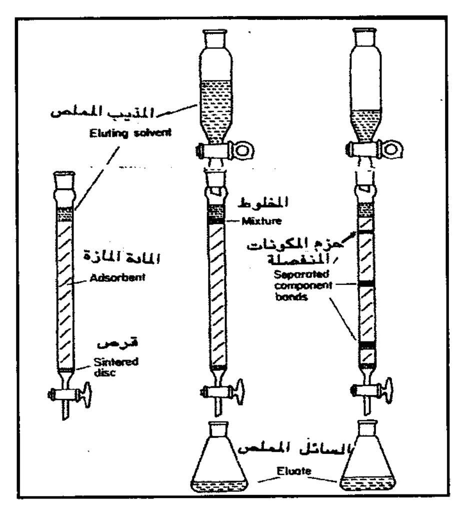
كروماتوجرافي الامتزاز، ويتم الفصل فيها نتيجة لاختلاف قوة امتزاز المواد المراد فصلها على سطح الطور الثابت المستخدم مثل: كروماتوجرافيا العمود وكروماتوجرافيا الرقيقة.

القسم الثاني هو كروماتوجوافيا التوزيع، ويعتمد على اختلاف معاملات التوزيع بين الطور الثابت (سائل ممتزا على سطح صلب) والطور المتحرك ومنها كرماتوجرافيا الورقي.

أنواع أخرى مثل: كروماتوجرافيا غاز–سائل، التبادل الإيوني، الهجرة الكهربائية.

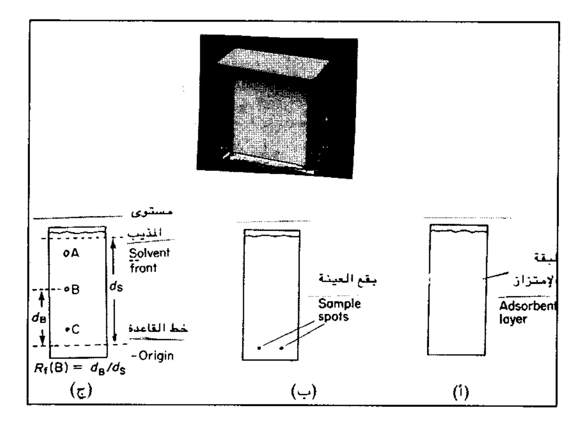
– **كروما توجرافيا العمود**: وهي أعمدة مصنعة من الزجاج، شكل (3–9) حيث يملأ بمادة صلبة مثل: جل السليكا (حمض السالسالك) أو ألومنا (أكسيد الألومنيوم) وهما الطور الثابت، يصب المحلول الذي يحتوي على المواد المراد فصلها من قمة العمود، وفي أثناء مرورها خلال العمود يمتز الطور الثابت جزيئات المواد الذائبة في المحلول، بعد ذلك يصب مذيب مناسب وهو الملص (eluent) وبمعدل معين، وفي أثناء سريان المذيب خلال العمود يبدأ في تمليص المواد التي امتزت كل منها بقدر يتوقف على قوة امتزازها على سطح الطور الجامد. وكمثال لفصل مكونات مخلوط من مادتين (أ) و(ب): إذا كانت المادة (أ) ممتزة بقوة أكبر على السطح الصلب من المادة (ب) فإن المذيب (الملص) في أثناء سريانه خلال العمود يسهل عليه تمليص جزيئات المادة (ب) أسرع من المادة (أ) من على سطح الطور الجامد، ويحملها أسفل العمود حيث يمتز مرة أخرى، بإضافة مزيد من المذيب تتكرر عمليتا التمليص والامتزاز على التوالي وتدريجياً حتى تنفصل المادة أ أو ب على هيئة طبقتين منفصلتين واضحتين ملونتين، عندما تصل المادة (ب) الأضعف امتزازاً قاع العمود تستقبل في دورق مخروطي، (تعتمد كمية الخليط المراد فصل مكوناته على طول وقطر العمود الزجاجي المستخدم) وهنا يدخل عامل الوقت في عملية الفصل وعموماً تستخدم نسبة (1:30) وزن الصنف الثابت إلى وزن الخليط على التوالي، كما يراعى أن يملأ العمود بأكثر من ثلثيه من الصنف الثابت،

ويستدل على التمليص الكامل لمادة عن أخرى بمتابعة عملية التمليص من خلال كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة.



شكل (3–9)

كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة: هي أكثر الطرق الكروماتوجرافيا استخداماً وتعتمد هذه التقنية على الأسس نفسها التي تعتمد عليها كروماتوجرافيا العمود. في هذه الطريقة تذاب المادة المراد فصلها في مذيب مناسب ثم تنقط بقرب من حافة شريحة مغطاة بطبقة رقيقة من مادة مازة هي الألو مينا أو جل السليكا، ويحتوي على قليل من كبريتات الكالسيوم لزيادة قوة الطبقة، يتبخر المذيب تاركاً وراءه رواسب على السطح الممتز، توضع هذه الطبقة في حوض يحتوي على كمية قليلة من مذيب أو مخلوط من مذيبات بحيث تكون حافة اللوح أو الشريحة منغمسة مسافة 1-2cm تحت سطح المذيب ثم يغطى الحوض شكل (3–10).



شكل (3-10)

ويلاحظ بعد ذلك ارتفاع السائل خلال السطح الممتز بالجاذبية الشعرية موزعاً مكونات المخلوط في أماكن مختلفة، يرفع اللوح عند وصول المذيب إلى ثلاثة أرباع ارتفاعه ويجفف. يمكن الكشف عن المكونات بعد تجفيف الكروماتوجرام برؤيتها إن كانت ملونة، أو تظهر بواسطة إحدى الطرق الثلاث الآتية:

1. تشعيعها بالأشعة فوق البنفسجية فتعطي المواد لون فلورونست مع الشعاع فوق البنفسجي.
2. يوضع اللوح في حمام بخار من اليود، وذلك بوضع بضع بلورات من اليود في زجاجة ذات فوهة واسعة، حيث يذوب بخار اليود في معظم المركبات العضوية فيلون البقع تدريجياً.
3. برشها بواسطة كاشف ملون للبقع، ويعتمد هذا الكاشف على طبيعة المواد العضوية التي يتفاعل معها.

يحدد معامل السريان، وهو عادة أقل من الواحد الصحيح، ويحسب طبقاً للمعادلة:

$$Rf = \frac{x}{y}$$

حيث x = المسافة التي قطعتها بقعة المادة، y = المسافة التي قطعها المذيب، R_f = معدل السريان.

طريقة تجهيز الكروماتوجرام:

1. **تحضير اللوح أو الصفيحة:** يحضر لوح زجاجي ذو مقاس صغير حوالي 20×60 mm، ويمكن استخدام مقاسات كبيرة، تبلل المادة المازة بالماء بحيث تتكون عجينة لا ثقيلة ولا خفيفة وتفرش على اللوح السابق، تترك لتجف ثم تنشط بوضعها في فرن عند 120°م ويمكن خلط المادة المازة بنسبة (1:1) مع مخلوط من الكلوروفورم والماء بنسبة (1:2) ثم تفرد العجينة بالاستعانة بساق زجاجية على اللوح الزجاجي وفي حالة الألواح الصغيرة كما في شرائح الميكروسكوب فتغمس شريحتان متطابقتان في الوقت نفسه في العجينة وتترك جانباً حتى يتساوى السطح وينزل الزائد، وبعد جفافها تفصل الشريحتان وتنشطان بتجفيفهما في الفرن

2. **وضع العينات (التبقع):** تذاب العينات في محلول متطاير بنسبة 1–2٪ وتبقع باستخدام حقنة أو أنبوبة شعرية وذلك بملامسة الأنبوبة السطح الماز على بعد (1.9–1.3 cm) من حافة اللوح بحيث تكون البقعة صغيرة جداً ومراعاة عدم خدش السطح الماز ويراعى أيضاً تباعد البقع على الأقل 1 cm بين الواحدة والأخرى، تكرر العملية كلما جفت حتى يمكن الحصول على بقع مركزة العينة.

3. **التظهير:** بعد جفاف البقع يوضع اللوح في وعاء التظهير؛ وهذا الوعاء ذو فوهة واسعة وغطاء لولبي أو وعاء زجاجي ذي عنق طويل وسدادة مطاطية،

ولابد من تشبع الوعاء ببخار المذيب، يوضع اللوح في هذا الوعاء ولابد أن تكون حافة اللوح منغمسة في المذيب، إلا أن البقع تكون فوق مستوى سطح المذيب، يرفع اللوح بعد أن يصل مستوى المذيب إلى ثلاثة أرباع اللوح ويحدد مستوى ارتفاع السائل.

4. **المرحلة الأخيرة** هي الكشف عن مكونات المخلوط كما سبق ذكره.

كروماتوجرافيا الورقي: ورق الترشيح الكروماتوجرافي مصنوع من السليلوز العالي النقاوة، وهي مادة ذات وزن جزيئي عال وعديدة الهيدروكسيل مجهزة بنسبة 22 ٪ من الماء الذي يكون روابط هيدروجينية مع السليلوز.

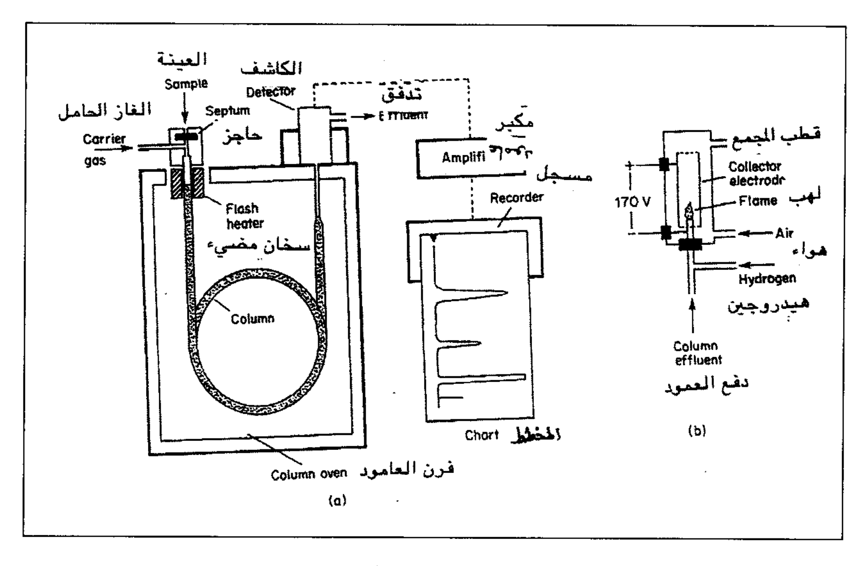
الطريقة: تبقع العينات في المذيب الطيار والمراد فصل مكوناتها على ورقة الترشيح على بعد 8 - 6 cm من الحافة، عند جفاف البقع تعلق الورقة عامودياً في الوعاء وبنفس الطريقة السابقة بحيث تكون الحافة التي تحتوي على البقع إلى أسفل دون أن تنغمس البقع في المذيب، تحدث بعد ذلك هجرة للبقع بسريان المذيب إلى أعلى وبمعدل متفاوت بحيث تتحرك المادة الكارهة للماء خلف المذيب تقريباً، أما المادة المذابة والمحبة للماء فتكاد تترك النقطة التي وضعت عندها البقعة، حيث إن R_f للمذاب تعتمد على معامل التجزيء بين المذيب وطبقة الماء الرقيقة E، ترفع الورقة عندما يصل المذيب إلى ثلاثة أرباع الورقة أو أعلى قليلاً، يحدد مستوى المذيب، بعد أن يجف تظهر البقع الملونة مباشرة، أما غير الملونة فترش بكاشف مظهر اللون مناسب لطبيعة المكونات المراد إظهارها أو تعرض للأشعة فوق البنفسجية.

كروماتوجرافيا الغازي–السائل (G L C) Gas–Liquid Cromatography:

تسمى هذه التقنية أيضاً باسم كروماتوجرافيا الطور البخاري V P C، وتستخدم للتحليل الكمي والكيفي لمخلوط من المركبات، ويعتمد الفصل على أساس توزيع

مكونات المخلوط بين الطور السائل الثابت والطور الغازي المتحرك ولذلك تمر المكونات المتعددة للمخلوط خلال العمود بمعدلات مختلفة، وبالتالي يمكن تحديدها وجمعها من العمود. ويشمل الجهاز على نظام حامل للغاز، حقن بسيطة، عمود فصل، كشاف، مسجل رسم بياني. يحفظ العمود والمسجل داخل غرفة صغيرة بها ثرموستات (فرن) شكل (3–11) والعمود عبارة عن أنبوبة زجاجية أو معدنية بطول 180 cm وقطر 0.3 cm وعلى شكل حرف U أو W أو ملتفة حتى يتسعها الفرن ومعبأة بسائل مناسب غير قابل للإشعال. تذاب كمية مناسبة من السائل في مذيب ذي درجة غليان منخفضة (مثل الأسيتون أو ثنائي كلورو–إيثان) ويخلط جيداً مع وزن معين من مادة صلبة داعمة حتى نحصل على مادة ذات قوام مناسب، يبخر المذيب بالتسخين، والمتبقي منه بواسطة الضغط المنخفض، يوضع المسحوق الناتج في العمود بواسطة الرج الشديد أو الصب وتغلق فوهتاه بواسطة الصوف الزجاجي يركب العمود في الفرن وترفع درجة الحرارة بين 25 – 300°م، ويستخدم غاز النيتروجين عادة كغاز خامل (الطور المتحرك) ويمكن استخدام غاز الآرجون، الهليوم، الهيدروجين.

الطريقة: تحقن كمية قليلة من المخلوط 2–10 ml كسائل أو غاز داخل قالب التسخين بواسطة حقنة، حيث يتبخر بسرعة بمساعدة السخان شكل (3–11)، وتحمل هذه العينة بواسطة الغاز الحامل داخل العمود، تمتز المكونات المختلفة على الطور الثابت وعلى أبعاد مختلفة حسب معاملات التوزيع.

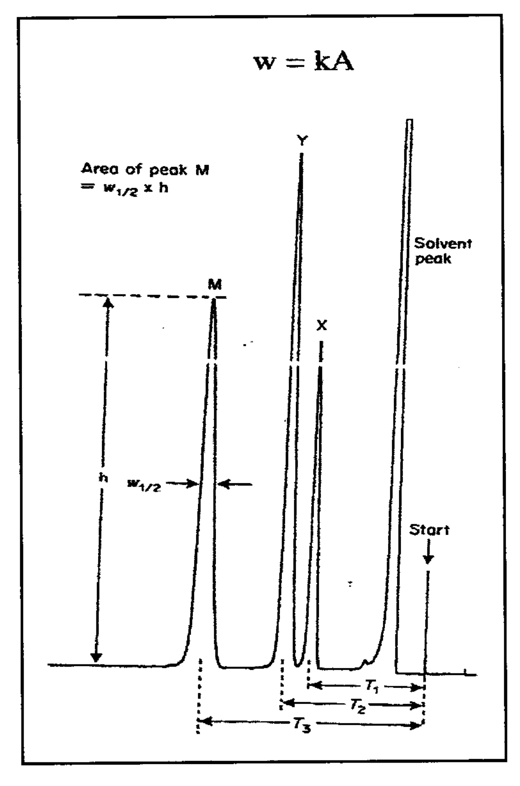


شكل (3–11)

وتستمر هذه العملية نحو خارج العمود بواسطة الحرارة والغاز الخامل حتى تخرج المكونات من العمود منفصلة عن بعضها تمر خلال الكشاف الذي يتحسس بالتغيرات للغاز المتدفق التي تكبر بواسطة المكبر وتسجل على هيئة رسم بياني إلكترونياً على شكل قمة (حسب معامل الوقت) وكل قمة تمثل مركباً جديداً مر خلال الكشاف.

التحليل الوصفي: لكل مركب وقت معين t_R عرف بأنه الوقت الذي يقع بين دخول العينة وظهور أعلى قمة لجهاز معين، وهذا الوقت يعتمد على عدة عوامل وأهمها: طبيعة وتركيز الطور الثابت، معدل تدفق الغاز الخامل، حرارة العمود؛ ولذلك يستخدم للكشف الوصفي للمكونات، يسجل الوقت اللازم لكل من وذلك بقياس المسافة بين قمة المذيب وقمة كل مكون، وتتناسب هذه المسافة مع وقت المذيب وحجم الغاز. التحليل الكمي: يفيد هذا النوع من التقنيات لتقدير مكونات مخلوط، حيث تقاس المساحة تحت القمم على الكروماتوجرام، وأبسط الطرق هي

قياس التكامل إلكترونياً، ولكن هذه الطريقة ليست متوفرة دائماً في المعامل، ولذلك يتبع الآتي: تحسب مساحة القمم M الظاهر في الكروماتوجرام بضرب الارتفاع h مع العرض عند منتصف الارتفاع w 1/2، وتتناسب المساحة مباشرةA مع وزن المادة w المادة في الكشاف.



شكل (12–3)

تقرير عملي (3)

تنقية وفصل المواد العضوية

التمرين (1):

استخدم طريقة التنقية المناسبة للمواد الصلبة التالية وسجل المعلومات المطلوبة في الجدول:

المركب	الصيغة	الوزن	طريقة التنقية المتبعة	المذيب المستخدم في التنقية	وزن الناتج	النسبة المئوية للناتج	نسبة النقاوة الناتج
نفثالين	$C_{10}H_8$						
حامض بنزويك	$C_9H_6O_2$						
بنزاميد	C_7H_7Mo						
حامض ايثيل سالساليك	$C_8H_8O_2$						

التمرين (2):

حدد نوع التقطير المناسب لما يأتي ثم سجل درجة غليان النواتج:

1. خليط من حمض الخليك والماء.
2. أنيلين غير نقي (الليمونين).
3. زيت نباتي درجة غليانه عالية.

التمرين (3):

احسب R_f للفينولات التالية مع استخدام مذيب يتكون من هكسان وخلات إيثل بنسبة 1:7 على التوالي؟

فينول Phenol ، بارا كريزول P-Cresol ، هيدروكينون hydroqinon

الفصل الرابع

الكشف عن المجموعات الوظيفية

في بعض المركبات العضوية المختلفة

- التحليل العنصري الوصفي.
- تجمعات C, H, S [N, O].
- تجمعات C, H, N [O].
- تجمعات C, H [O].



الفصل الرابع
الكشف عن المجموعات الوظيفية
في بعض المركبات العضوية المختلفة

يمكن تصنيف المجموعات الوظيفية إلى أربع تجمعات رئيسة، وبالاعتماد على محتواها العنصري تسهل عملية التعرف عليها، فالمجموعة الأولى: هي التي تحتوي على الكربون والهيدروجين (تجمعات C, H)، والثانية: مجموعة النيتروجين لاحتوائها على هذا العنصر بالإضافة إلى العنصرين السابقين (تجمعات C, H, N)، الثالثة: مجموعة الكبريت (تجمعات C, H, S) ويمكن أن تحتوي هذه المجموعة على النيتروجين، الرابعة: وهي مجموعة الهالوجين لاحتوائها على ذرة هالوجين أو أكثر (تجمعات C, H, X) ويمكن أن تحتوي هذه المجموعة على عنصري الكبريت والنيتروجين أو أحدهما.

ينسب المركب تحت الدراسة بما يحويه من مجاميع وظيفية إلى أي من هذه التجمعات عن طريق إجراء التحليل الوصفي للعناصر مع اعتبار وجود أو عدم وجود الأكسجين.

التحليل العنصري الوصفي:

الكشف عن الكربون والهيدروجين: تحتوي جميع المواد العضوية على عنصر الكربون والهيدروجين وللكشف عنهما تسخن المادة مع أكسيد النحاس في أنبوبة اختبار حيث تتفكك المادة العضوية ويتأكسد الكربون بفعل أكسيد النحاس متحولاً إلى ثاني أكسيد الكربون الذي يكشف عنه بتعكير ماء الجير. أما

الهيدروجين فيتأكسد إلى الماء الذي يتبخر ويتكاثف على الطرف العلوي البارد للأنبوبة، ويمكن الكشف عن قطرات الماء باستعمال كبريتات النحاس اللامائية التي يتحول لونها إلى اللون الأزرق عند اختلاطها بالماء. وفي الأغلب لا حاجة للكشف عن هذين العنصرين؛ لأن كل المركبات العضوية غالباً ما تحتوي على هذين العنصرين.

$$C, H \xrightarrow{CuO/\Delta} CO_2 + H_2O$$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$$

الكشف عن النيتروجين، الكبريت والهالوجين (تجربة لاسان LassaigeTest):

تعتمد هذه التجربة على تسخين قليل من المادة العضوية مع قطعة صغيرة مفرودة من الصوديوم، تلف هذه القطعة على المادة ثم توضع في أنبوبة احتراق صغيرة ويكون التسخين في بادئ الأمر بقرب الحافة الخارجية من اللهب مع ملاحظة إبعاد الأنبوبة عن اللهب عندما يلاحظ أي تفاعل، يستمر في التسخين بالطريقة نفسها حتى ينتهي التفاعل تماماً، تسخن بعد ذلك عند الجزء الداخلي للهب وبشدة حتى درجة الاحمرار، ثم تسقط في كأس صغير به ماء مقطر فتتكسر الأنبوبة أو تكسر بمساعدة ساق زجاجي، بذلك يختلط ما بها من محتويات مع الماء الذي يذيب المادة المتكونة من اتحاد الصوديوم بالعناصر الموجودة بالمركب العضوي؛ وذلك بغليان محتويات الكأس ويرشح.

أما إذا كان المركب العضوي سائلاً فيتبع الآتي:

توضع قطعة صغيرة من الصوديوم النظيف في أنبوبة احتراق صغيرة وقوية وتسخن حتى ينصهر المعدن، يبعد اللهب ثم تضاف قطرة واحدة من السائل بالقطارة على الصوديوم المصهور وإذا حدث تفاعل شديد تبعد الأنبوبة حتى يهدأ التفاعل تضاف بعد ذلك قطرة أخرى من السائل. وهكذا حتى أربع قطرات تترك 3

قطرات، أو تخلط المادة السائلة مع النفثالين حيث تمتص ثم تسخن الأنبوبة حتى ينتهي التفاعل، تسقط الأنبوبة وهي ساخنة في كأس يحتوي على 10 cm3 من الماء المقطر؛ حيث تكسر الأنبوبة ثم ترشح كما سبق في الحالة الصلبة وتحدث التفاعلات الآتية:

.1

$$2Na + C + N \longrightarrow NaCN$$

Sodium cyanide

.2

$$2Na + S \longrightarrow Na_2S$$

Sodium sulfide

.3

$$Na + X \longrightarrow NaX$$

Sodium h*alide*

ولهذا يقسم الرشيح إلى ثلاثة أجزاء للكشف عن العناصر الثلاثة:

أ) **في الجزء الأول (الكشف عن النيتروجين)**: يكشف عن قاعدية الرشيح بورقة دوار الشمس، فإن لم يكن قاعدياً يضاف إليه قليل من محلول هيدروكسيد الصوديوم، يضاف بعد ذلك حوالي 1 ml من محلول كبريتات الحديدوز حديث التحضير، يسخن المحلول قليلاً ثم تضاف قطرة من كلوريد الحديديك، يحمض بحمض الكبريتيك المخفف ويبرد ، فإذا تكون لون أو راسب أزرق أو أخضر (أزرق بروسيا) يدل ذلك على وجود النيتروجين:

$$2NaCN + FeSO_4 \longrightarrow Fe(CN)_2 + Na_2 2SO_4$$

$$4NaCN \longrightarrow Na_4[Fe(CN)_6]$$

$$3Na_4[Fe(CN)_6] + 4FeCl_3 \longrightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12NaCl$$

ب) الجزء الثاني (الكشف عن الكبريت): يقسم إلى جزأين:

1. الجزء الأول: يضاف نيترو بروسيد الصوديوم إلى مقدار صغير من الرشيح القلوي، حيث يتكون لون أرجواني في حالة وجود الكبريت.

2. يضاف للجزء الثاني بعد تحميضه بحمض خليك محلول خلات الرصاص، حيث يتكون كبريتيد الرصاص على هيئة راسب أسود يدل على وجود أيون الكبريتيد، وبالتالي يدل على وجود الكبريت في المركب.

$$Na_2S + Pb(OCOCH_3)_2 \longrightarrow PbS + 2NaOCOCH_3$$

ج) الجزء الثالث من الرشيح (الكشف عن الهالوجين):

1. في حالة عدم وجود نيتروجين أو كبريت في المركب: يؤخذ الجزء الثالث من الرشيح في تجربة لاسان ويحمض بإضافة حمض نيتريك مخفف.

2. في حالة وجود النيتروجين أو الكبريت أو في وجودهما معاً: في هذه الحالة يعدل الاختبار السابق على النحو التالي: يضاف إلى الرشيح الناتج من تجربة لاسان بعض مليمترات من حامض الكبريتك المخفف، ثم يغلى المحلول حتى ثلث حجمه، يضاف إليه بعد تبريده محلول نترات الفضة، فإذا ظهر راسب من هاليد الفضة كان دليلاً على وجود الهالوجين.

$$Ag^+ + X^- \longrightarrow AgX$$

الهدف من الغليان هو التخلص من الكبريت على هيئة كبريتيد الهيدروجين المتطاير، وذلك قبل الكشف عن الهالوجينات، وإلا بتفاعل سيانيد الصوديوم أو كبريتيد الصوديوم الذي قد يوجد في المحلول مع نترات الفضة معطياً راسباً قد يسبب اختفاء لون راسب هاليد الفضة.

3. الكشف عن الهالوجين باختبار بايلشتين Beilstein's test: تسخن المادة المحتوية على أحد الهالوجينات بملامسة أكسيد النحاس على لهب بنزين، حيث يعطي هاليد النحاس الذي يحول لون لهب المصباح إلى لون أزرق يميل إلى أخضر نتيجة تطاير الهالوجين، ويجري هذا الاختبار على النحو التالي: يؤخذ سلك نحاس سميك طوله حوالي 12 cm ويلوى طرفه ثم يسخن هذا الطرف لدرجة الاحمرار، يغمس بعد ذلك في المادة المراد الكشف عن محتواها الهالوجيني ويعاد التسخين على ذرات المادة ومن الملاحظ أن بعض المركبات العضوية المحتوية على عنصر النيتروجين ولا تحتوي على الهالوجين تعطي هذا الاختبار، أي يتلون لون اللهب باللون الأخضر وذلك نتيجة تكوين سيانيد النحاس المتطاير وعلى ذلك لا يؤخذ بهذا الاختبار إلا إذا كان سلبياً أي أنه يستخدم لنفي وجود الهالوجينات في المركب أو في حالة الإثبات عن وجود الهالوجين في غياب النيتروجين من المركب.

تجمعات [C, H, (O)]:

ينسب لهذه المجموعات طوائف الهيدروكربونات الأليفاتية والأروماتية والكحولات والفينولات والألدهيدات والكيتونات والأحماض الكربوكسيلية وأملاحها والأسترات والإنهيدرات والإيثرات والكربوهيدرات.

الهيدروكربونات الأليفاتية والأروماتية:

الهيدروكربونات الأليفاتية، منها المشبعة، مثل:



وهذه المركبات غير نشطة كيميائياً لأنها مشبعة وجميع روابطها من نوع سجما، وهذه الرابطة قوية من الصعب كسرها بالتفاعلات الكيميائية العادية

ولكن عند استخدام طاقة ضوئية يمكن أن تدخل هذه المركبات في تفاعلات استبدال وخاصة مع ماء البروم أو البروم في رابع كلوريد الكربون أو اختبار برمنجات البوتاسيوم حيث لا يزيل لون البرمنجات.

1. **تجربة البرومين**: يضاف 3 – 4 قطرات من ماء البروم في أنبوبة اختبار تحتوي 1 ml من الهيدروكربون المشبع يلاحظ عدم اختفاء لون البرومين، تعرض الأنبوبة بعد ذلك لضوء الشمس، يلاحظ اختفاء اللون بعد المادة السائلة15 دقيقة، ويمكن الكشف عن غاز HBr المتصاعد من الأنبوبة بتعريض ورقة دوار الشمس الزرقاء والمبللة بالماء إلى فوهة الأنبوبة فتحمر الورقة.

$$RH + Br_2 \longrightarrow RBr + HBr$$

ويمكن إعادة التجربة بإذابة البروم في رابع كلوريد الكربون بدلاً من الماء؛ حيث تلاحظ المشاهدة السابقة نفسها.

2. **محلول برمنجنات البوتاسيوم**: يضاف إلى 1 ml من الهيدروكربون المشبع 2 ml محلول برمنجنات البوتاسيوم (5%) و1 ml حامض كربونات الصوديوم (10%)، ترج الأنبوبة ثم تترك فيلاحظ عدم اختفاء لون البرمنجات.

الهيدروكربونات الأليفاتية غير المشبعة، مثل:

$CH_2 = CH\ (CH_2)_2\ CH_3$

1 – بنتين (1-Pentene)

هكسين حلقي (Cyclohexene)

تعطي هذه المركبات تفاعل البروم في رابع كلوريد الكربون حيث تخفي لون البروم ولكن التفاعل في هذه الحالة تفاعل إضافة وليس استبدال لسهولة كسر الرابطة غير المشبعة.

كذلك تتفاعل هذه المركبات مع محلول برمنجنات البوتاسيوم ويختفي لونها نتيجة كسر الرابطة الثنائية وتكون مركب جليكولي.

+ OH ⟶ Br Br

2،1– ثنائي بروموهكسان حلقي
1,2–Dibromocyclohexane

$$CR_2{=}CR_2 \;+\; 2MnO_4 \longrightarrow \underset{HO}{CR_2}{-}\underset{OH}{R_2C} \;+\; MnO_2 \;+\; 2e$$

1. **تجربة البرومين:** تضاف قطرات من محلول البروم في رابع كلوريد الكربون (2%) إلى 1% من محلول المادة في رابع كلوريد الكربون إن كانت المادة صلبة أو على المادة مباشرة إن كانت سائلة في أنبوبة اختبار، ترج الأنبوبة حيث يلاحظ اختفاء لون البروم.

2. **اختبار البرمنجنات:** تضاف قطرات من محلول 1٪ برمنجنات بوتاسيوم إلى المادة مباشرة إن كانت سائلة أو بإذابة.5 gm من المادة في 1 ml أسيتون وذلك في أنبوبة اختبار، فإذا اختفى لون البرمنجنات وتكون راسب من أكسيد المنجنيز فإن المركب يحتوي على رابطة مزدوجة.

يمكن التأكد من تفاعلات الكشف السابقة بتحضير مشتقات هذه المركبات مثل إجراء تفاعل إضافة 4.2- ثنائي نيتروفنل سلفانيل كلوريد. أما الهيدروكربونات الأليفاتية المشبعة فيكتفي بقياس درجة انصهارها حيث إنها مركبات غير نشطة.

$$RHC{=}CH_2 + O_2N\text{–}C_6H_3(NO_2)\text{–}SCl \longrightarrow O_2N\text{–}C_6H_3(NO_2)\text{–}S\text{-}CH_2\text{-}CHR(Cl)$$

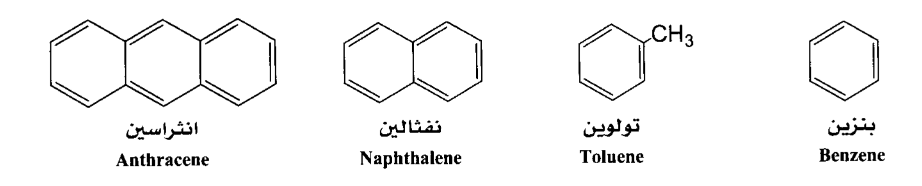
$$RHC{=}CHR + O_2N\text{–}C_6H_3(NO_2)\text{–}SCl \longrightarrow O_2N\text{–}C_6H_3(NO_2)\text{–}S\text{-}CH(R)\text{-}CHR(Cl)$$

(ملاحظة وتنبيه: يجب توخي الحذر من عدم رفع درجة حرارة تسخين هذا الكاشف بل يكون التسخين عند أقل من 100° م).

في حالة الألكينات: في أنبوبة اختبار بوضع 0.2 gm من مركب 2،4- ثنائي نيتروفنل سلفانيل كلوريد، ويضاف إليه 3 ml حامض خليك ثلجي، ثم 0.5 ml من الألكان، يسخن الخليط على حمام بخار مدة 15 دقيقة، يبرد ثم ترشح المادة الصلبة (ربما يلزم التبريد لترسيب الناتج) يبلور الناتج من الإيثانول.

أما في **حالة الألكاينات:** يذاب 0.2 gm من الكاشف السابق في 15 ml كلوريد الإيثيلين ويبرد المحلول عند درجة صفر°م ويحفظ الألكاين بكمية وافرة ويحفظ الخليط مدة ساعتين عند الدرجة السابقة نفسها، يبخر بعد ذلك السائل وتجمع المادة.

الهيدركربونات الأرومانية:



هذه المركبات منها ما هو سائل مثل: البنزين والتولوين، ومنها ما هو صلب مثل النفثالين والانثراسين، ومن السوائل ما لا يمتزج بالماء ومن المواد الصلبة ما لا يذوب في الماء ولكنها تذوب بسهولة في الأسيتون والكحول. وجميعها مواد متعادلة لا تذوب في الأحماض المخففة أو القلويات وتشتعل بلهب مدخن. تعطي تفاعلات الاستبدال الخاصة بالمركبات مثل النيترة والسلفنة كما أنها تكون البكرات وتفاعل فريدل كرافتس.

النيترة Nitration: يحضر 5 ml من مزيج النيترة (بمزج كميات متساوية من حمض النيتريك المركز وحمض الكبريتيك المركز ثم يبرد) يضاف إلى هذا المزيج حوالي 1 ml بنزين أو تولين أو أي هيدروكربون أروماتي آخر بالتدريج مع الرج مدة دقيقتين، يضاف إلى ماء بارد؛ يلاحظ انفصال مركب النترو على هيئة راسب أو سائل أصفر ذي رائحة تشبه رائحة اللوز المر. (تجربة الاختزال والكشف عن الأمين الناتج للتأكد من دخول مجموعة النيترو).

في حالة نترة النفثالين أو الهيدروكربون الصلب يذاب حوالي 0.5 gm منه في 3 ml حمض خليك ثلجي بالتسخين الهين، يبرد المحلول ثم يضاف إليه 0.5 ml حمض نتريك مركز ويسخن لمدة دقيقة، يضاف الناتج إلى ماء بارد، يلاحظ ترسب مركب النترو. (نترة الأنثراسين صعبة جداً ولا تستخدم كاختبار كيفي للأنثراسين).

السلفنة Sulfonation: يضاف 2 ml حمض كبريتيك مركز بالتدريج إلى حوالي 1 ml من الهيدروكربون الأروماتي في أنبوبة اختبار جافة ونظيفة، يرج المزيج ويسخن هينا لمدة دقيقة ثم يضاف إلى ماء بارد. يلاحظ تكون حمض السلفونيك.

تكوين البكرات Picrate formation: تكون كثير من الهيدروكربونات الأروماتية نواتج بلورية عند تفاعلها مع حمض البكريك تدعى البكرات، ولا

يمكن فصل بكرات البنزين والتولوين بينما يمكن فصل بكرات النفثالين والأنثراسين، يضاف حوالي 1 ml محلولاً مركزاً لحمض البكريك في الأسيتون إلى 1ml محلول مركز بارد من النفثالين أو الأنثلراسين في الأسيتون، يرج المزيج جيداً ثم يترك لفترة قصيرة يلاحظ انفصال بكرات النفثالين على هيئة بلورات إبرية صفراء في حالة الأنثراسين تكون البكرات ذات لون أحمر مميز، وتكون نسبة ذوبانها أكثر من بكرات النفثالين، ولذلك يجهز محلول مركز من الأنثراسين في الأسيتون بالتسخين ثم يضاف إليه محلول مركز بارد من حمض البكريك في الأسيتون بالتدريج حتى يتكون أغمق لون أحمر ممكن تكوينه (إذا زاد حمض البكريك يفتح لون المحلول إلى الأصفر) يسخن حتى نحصل على محلول رائق ثم ينقل إلى جفنة ويبرد. يلاحظ ترسب بلورات بكرات الأنثراسين الحمراء.

تفاعل فريدل كرافتس Crafts - Fridel: يستخدم هذا الاختبار للكشف عن الهيدروكربونات الأروماتية ومشتقاتها الهالوجينية، حيث تعطي الهيدروكربونات الأروماتية ألواناً مع هذا الاختبار يعتمد على عدد الحلقات فإذا كانت حلقة واحدة فإن اللون يكون برتقالياً محمراً، أما النفثالين فيعطي لوناً أزرق والفينانثرين يعطي لوناً قرمزياً.

$$ArH + CH_3Cl \xrightarrow[anhyd.]{AlCl3} ArCHCl_2 \xrightarrow[anhyd.]{AlCl_3} Ar_2CHCL_2 \xrightarrow[anhyd.]{AlCl_3} Ar_3CH$$

وتتم هذه التجربة بوضع 0.1 gm من كلوريد الألومنيوم اللامائي في أنبوبة اختبار (يجب أن يكون كلوريد الألومنيوم جافاً وخالياً من الرطوبة) وتسخن هذه الأنبوبة في وضع أفقي حتى يتسامى الملح على جدار الأنبوبة البارد، تترك الأنبوبة لتبرد ثم يضاف محلول مكون من 0.2 gm من الهيدروكربون الجاف في 15 قطرة من الكلوروفورم، ويلاحظ اللون المتكون.

تحضير مشتق للهيدروكربونات الأروماتية:

تتفاعل الهيدروكربونات الأروماتية مع انهدريد حمض الفثاليك في وجود كلوريد الألومنيوم اللامائي، وتكون أحماض أورثو- أرويل بنزويك المقابلة

$$\text{phthalic anhydride} + ArH \xrightarrow[\text{anhyd.}]{AlCl_3} C_6H_4(COAr)(COOH)$$

وذلك بوضع خليط من 15 gm من الهيدروكربون الجاف، و5 ml من كلوريد الميثلين الجاف أو 2.1- ثنائي كلوروايثان، و2.5 gm بودرة كلوريد الألومنيوم اللامائي كذلك 1.2 gm أنهدريد فيثاليك في دورق مستدير القاع سعة 25 ml. يثبت عليه مكثف ويوضع في الدورق خرزة للغليان يسخن الخليط على حمام مائي حتى الغليان مع التقليب مدة 30 دقيقة، يبرد الخليط في الثلج ثم يضاف 10 ml من حامض الهيدروكلوريك المركز. يضاف 45 ml ماء ويرج الخليط فيلاحظ تكون طبقتين ينقل إلى قمع فصل ويضاف إليه 25 ml إيثر ويرج، تفصل الطبقة المائية وتغسل طبقة الإيثر مرتين بحامض هيدروكلوريك (2.5 مول) لإزالة بقايا أملاح الألومونيوم. تستخلص طبقة الإيثر بحرص بحوالي 25 ml محلول كربونات صوديوم، ثم تفصل الطبقة المائية في كأس. حيث تحمض بإضافة 30 ml حامض هيدروكلوريك (1 مول) ببطء مع التقليب. يجمع الراسب بترشيحه في قمع بوخنر ثم يبلور من الإيثانول أو حمض الخليك.

الكحولات:

تصنف الكحولات إلى كحولات أولية، ثانوية وثالثية نسبة إلى عدد ذرات الهيدروجين المرتبطة مع ذرة الكربون التي تحملها مجموعة (OH) في الكحول فإن كانت تحمل ذرتي هيدروجين تسمى أولية.

CH_3CH_2OH — كحول الإيثل Ethyl alcohol

CH_3OH — كحول الميثيل methyl alcohol

$C_6H_5-CH_2OH$ — كحول البنزايل Benzyl alcohol

$CH_3 - CH(OH) - CH_3$ — 2 – الكحول برويل (ثانوي) 2-prpyl alcohol

$(CH_3)_3C-OH$ — كحول بيوتيل (ثالثي) Tert-butyl alcohol

وإن كانت تحمل ذرة هيدروجين واحدة تسمى ثانوية، وإذا لم تحمل أي ذرة هيدروجين تكون ثالثية، وللكشف عن هذه الطائفة يتبع الآتي (لابد من غياب مجموعة الكربوكسيل):

1. يضاف جزء صغير من المادة إلى 1 ml من كلوريد الأسيتيل، يحدث فوران شديد نتيجة تصاعد غاز HCl الذي يدل على وجود مجموعة (OH). ويمكن استخدام كلوريد البنزويل (مادة مسيلة للدموع) بدلاً من كلوريد الأستيل، ويحتاج الأمر في هذه الحالة إلى التدفئة.

2. اختبار معدن الصوديوم. تضاف قطعة صغيرة ولامعة من الصوديوم إلى إيثر جاف أو بنزين جاف في أنبوبة اختبار (إذا لوحظ خروج غاز فهذا دليل على أن المذيب غير جاف، ويلزم الأمر الانتظار حتى توقف خروج الغاز) تضاف

قليل من المادة فإذا لوحظ تصاعد غاز الهيدروجين فيدل ذلك على وجود مجموعة OH.

3. تتأكسد الكحولات الأولية والثانوية (ولهذا يجرى هذا الاختبار للتفرقة بينها وبين الثالثية) بواسطة محلول 1٪ من ثنائي كرومات البوتاسيوم وقطرة من حامض الكبريتيك وتسخينه، يلاحظ تغير لون البيكرومات ويتحول إلى اللون الأخضر المزرق (إذا كان الكحول غير ذائب في الماء فيمكن إذابته في الأسيتون) ويمكن أن تشم رائحة الألدهيد النفاذة خلال التفاعل.

$$2RCH_2OH + Cr_2O_7^{2-} \xrightarrow{H^+} RCOOH + Cr_2O_3$$

كحول أولي   حمض كربوكسيلي

$$RCH_2OH \xrightarrow{[O]} RCHO \xrightarrow{[O]} RCOOH$$

كحول أولي   الدهيد   حمض كربوكسيلي

4. اختبار لوكاس: يستخدم هذا التفاعل أيضاً للتمييز بين أصناف الكحولات، حيث يعامل الكحول بمزيج من حمض الهيدروكلوريك وكلوريد الزنك الجاف؛ ليتكون كلوريد الألكيل المقابل، فإذا تكون الناتج بسرعة يكون الكحول ثالثياً، بينما يتأخر التفاعل مع الكحول الثانوي، أما الكحول الأولي فلا يعطي تعكير تكوين كلوريد الألكيل بل يبقى ذائباً في الكاشف على هيئة ملح أوكسونيوم $\left(\overset{H^+}{RCH_2OHCl^-}\right)$.

$$R_2CHOH + HCl \xrightarrow{ZnCl2} R_2CHCl + H_2O$$

$$R_3COH + HCl \xrightarrow{ZnCl2} R_3CCl + H_2O$$

5. تكوين اليودوفورم: يعطي هذا الاختبار راسباً ذا رائحة كريهة مع الكحولات الثانوية ، حيث تؤكسد هيبوأيودات الصوديوم هذه الكحولات إلى كيتونات، ثم تحل فيه ذرات اليود محل هيدروجين مجموعة الميثيل التي لا تلبث أن تتفكك في الوسط القاعدي لليودفورم وملح الحمض المقابل كما يلي:

$$2NaOH + I_2 \longrightarrow 2NaOI + 2HI$$

$$CH3CHROH+NaOI \longrightarrow CH_3COR + NaI + H_2O$$

$$CH3COR + 3NaOI \longrightarrow Cl_3COR + 3NaOH$$

$$Cl3COR + NaOH \longrightarrow \underset{\text{Sod.salt}}{NaOCOR} + \underset{\text{Iodoform}}{CHI_3}$$

(ولهذا فإن المركبات العضوية التي تحتوي على مجموعة الأستيل (CH_3CO) تعطي هذا التفاعل أي تستكمل كما في المعادلة الثالثة، ولا تعطي الكحولات الأولية–عدا الكحول الإيثلي–هذا التفاعل.

وتجري هذه التجربة على النحو التالي:

توضع قطرات من الكحول الثانوي السائل أو 0.2 gm إن كان صلباً في أنبوبة اختبار، يضاف إليه 5 ml ماء ويرج، يضاف 1 ml محلول 10٪ محلول هيدروكسيد الصوديوم، ثم يضاف محلول اليود المحتوي على يوديد البوتاسيوم حتى يتلون المحلول بلون اليود ثم يوضع في حمام مائي مدة بسيطة، وفي حالة اختفاء اللون عند وضعه في الحمام تضاف زيادة من محلول اليود ويترك 5 دقائق مع الرج. إذا انتهت الفترة السابقة دون تغير لون اليود، تضاف قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم السابق للتخلص من زيادة اليود ثم يضاف ماء ويترك جانباً، يلاحظ تكون راسب الأيودوفورم (ذي اللون الأصفر الليموني).

6. الأسترة: تعطي الكحولات أسترات إذا ماعوملت بالحموض أو كلوريدات الأحماض، وهذه الأسترات إما سوائل ذات رائحة مميزة أو مواد صلبة يمكن قياس درجات انصهارها.

$$R\text{-}OH + RCOCl \longrightarrow RCOOR + HCl$$

كحول   أستر

والكحول الميثيلي يعطي سليسلات الميثيل مع حمض السليسليك، وهو ذو رائحة مميزة يطلق عليه زيت الشتاء الأخضر، الكحول الإيثلي يعطي خلات الإيثيل مع حمض الخليك خلات الإيثيل ذات رائحة الفاكهة المميزة، كما تكون الكحولات إسترات صلبة عند تفاعلها مع كلوريد 5.3- ثنائي نيتروبنزويل

$$ROH + (O_2N)_2C_6H_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl \longrightarrow (O_2N)_2C_6H_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OR + HCl$$

كلوريد-3، 5- نيتروبنزويل

تجرى اختبارات الأسترة السابقة كما يأتي: يضاف 1 ml من حمض الخليك حالة الكحول الإيثلي أو حمض السليسليك في حالة الكحول الميثيلي أو 0.8 gm كلوريد 5.3- ثنائي نيترو بنزويل إلى 1 ml من الكحول في أنبوبة اختبار نظيفة، تسخن الأنبوبة في حمام مائي مدة 5 دقائق على الأقل، ثم تصب محتويات الأنبوبة في كأس زجاجي يحتوي قليلاً من الماء البارد وتلاحظ الرائحة المنبعثة، أما في حالة استخدام كلوريد 5.3- ثنائي- نيتروبنزويك يترسب الإستر حيث يجمع ويجفف وتعين درجة الانصهار.

7. اختبار البوركس (للكشف عن الجليسرول كحول عديد الهيدروكسيل) في هذا الكشف تضاف قطرات من الفينول فثالين إلى محلول مخفف من البوراكس (بورات الصوديوم)، يظهر لون ارجواني وعند إضافة الجليسرول يختفي اللون ولكنه يعود إلى الظهور ثانية عند التسخين ويختفي مرة أخرى عند التبريد. ويعود ذلك إلى أن بورات الصوديوم تعطي حمض البوريك (حمضاً ضعيفاً) وهيدروكسيد الصوديوم (قاعدة قوية) ولذلك يكون محلول البوراكس قلوي التأثير، أما في حالة وجود الجليسرول فيتكون حامض قوي نتيجة تفاعل حمض البوريك معه وهذا يتحلل بالتسخين ويعود بالتبريد.

$$Na_2B_4O_7 + 7\,H_2O \longrightarrow 2NaOH + 4B\,(OH)_3$$

حمض البوريك

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH\text{-}OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!>\!B\cdot OH \longrightarrow \begin{matrix} CH_2O \\ | \\ CH\text{-}O \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}\!>\!B\cdot OH + 2H_2O$$

تحضر مشتقات الكحولات للتأكد من تشخيصها وذلك على النحو التالي:

1. تحضير 5.3– ثنائي نيتروبنزوات Dinitrobenzoate -5.3 (يتوخى الحذر عند إجراء هذه التجربة، وذلك للتأثير الكاوي للكاشف المستخدم وهو 3، 5 – ثنائي نيتروبنزويل كذلك فإن رائحة البيريدين المستخدم كمذيب له رائحة كريهة وضارة، لهذا تجرى هذه التجربة في دولاب سحب الغازات). يوضع 1 gm من الكاشف 5.3– ثنائي نيتروبنزويل في دورق صغير مستدير القاع سعته 25 ml يضاف إليه 1 gm من الكحول في 5 ml بيريدين، يثبت مكثف على الدورق ويسخن حتى الغليان مدة 10–15 دقيقة. يترك المخلوط ليبرد وبعد ذلك يوضع في الثلج حتى يترسب الناتج ويرشح في قمع بوخنر ثم

يغسل الراسب بحوالي 15 ml من محلول كربونات الصوديوم (0.2 مول) وذلك للتخلص من حامض 5.3– ثنائي نيتروبنزويك، ثم يغسل بالماء.

2. تحضير ألفا – نافثيل كرباما‌ت (α–naphthyl isocyanate) مع الكحول.

N=C=O + ROH ⟶ NHCOOR

ويجب أن يكون الكحول جافاً وإلا فإن الأيزوسيانات يتفاعل مع الماء على النحو التالي:

$$Ar-N=CO+H_2O \longrightarrow ArNHCOOH \longrightarrow ArNH_2+CO_2$$

$$ArNH_2+Ar-N=C=O \longrightarrow ArNHCONHAr$$

وفي هذه التجربة (التي تجرى في دولاب سحب الغازات) يوضع حوالي 0.5 gm من الكحول في أنبوبة اختبار جافة ثم يضاف بحرص 0.8 ml ألفا– نافثيل ايزوسيانات ثم ترج الأنبوبة بلطف حيث يلاحظ بدء التفاعل وإذا لم يلاحظ ذلك تسخن الأنبوبة في حمام مائي مدة 15 دقيقة، تبرد بعد ذلك في حمام ثلجي مع حك جدار الأنبوبة بساق زجاجية حيث تتكون بلورات الكرباما‌ت يرشح الناتج ويبلور.

3. تتفاعل الكحولات مع فنيل أيزوسيانات لينتج alkyl-N-carbamate-phenyl المقابل

$$C_6H_5-N=C=O+ROH \longrightarrow C_6H_5NHCOOR$$

وذلك بالطريقة السابقة نفسها مع استبدال فنل أيزوسيانات بدلاً من ألفا – نافثيل أيزوسيانات.

الفينولات:

تحتوي الفينولات على مجموعة هيدروكسيل كما في الكحولات إلا أن هذه المجموعة تتصل بحلقة الفنل مباشرة ومنها.

بيتا – نافثول
β-Naphthol

بارا – كريزول
p-Crezol

فينول
phenol

ريزرسينول
Resorcinol

اختبارات التشخيص:

1. تعطي الفينولات عند تفاعلها مع كلوريد الحديديك المتعادل متراكبات ذات لون يتراوح من الأحمر فالأزرق أو القرمزي أو الأخضر، وفي هذا الاختبار تضاف قطرات قليلة من محلول مائي لكلوريد الحديديك إلى محلول مكون من قطرات من الفينول (أو 0.3 gm منه إن كان صلباً) في 2 ml من الإيثانول، يرج المخلوط ويلاحظ اللون الناتج.

2. اختبار الآزو: الآزو صبغات ملونة يعتمد لونها على نوع الفينول وكذلك على ملح الديازونيوم الذي يزدوج مع الفينول.

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow[HCl]{NaNO2} C_6H_5\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl}$$

Phenyldiazonium chloride

$$C_6H_5\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} + \text{OH-naphthalene} \xrightarrow{OH^-} C_6H_5-N{=}N-\text{naphthol}$$

الفا – نافثول

صبغة الآزو

A - Naphthol

وتجرى التجربة كالآتي: يذاب 3–2 قطرة من الأنلين في أنبوبة اختبار بواسطة 1 ml حمض هيدروكلوريك مركز، ثم يضاف 3 ml ماء، تبرد الأنبوبة في الثلج لدرجة الصفر المئوي، يضاف قطرات من محلول نتريت الصوديوم إلى الأنبوبة الأولى مع التقليب والتبريد، في أنبوبة اختبار أخرى، يحضر محلول الفينول وذلك بإذابة 0.5 gm منه في 3 ml محلول هيدروكسيد صوديوم (10٪) ويبرد ثم يضاف المخلوط الأول إلى هذه الأنبوبة الأخيرة، يلاحظ تكون لون أو راسب من صبغة الآزو يتفاوت من اللون البرتقالي إلى الأحمر الداكن حسب الفينول المستخدم ففي حالة ألفا–نافثول يلاحظ تكون راسب أحمر طوبي وفي حالة بيتا–نافثول يكون راسب أحمر قرمزي.

3. تكوين مشتقات البروم: تعمل الفينولات في محاليلها المركزة على اختفاء لون البروم ويتكون راسب أبيض من مركب عديد البروم الفينولي.

$$C_6H_5OH \xrightarrow[H_2O]{Br} C_6H_2Br_3OH$$

6.4.2 – ثلاثي بروموفينول

2,4,6-tribromophenol

وفي هذه التجربة يضاف محلول البروم قطرة قطرة إلى المحلول الفينول (01 gm في 15 ml ماء) ويرج الخليط بعد كل إضافة، يلاحظ اختفاء لون البروم، يستمر في إضافة البروم حتى القطرة التي لا يختفي فيها اللون ومن ثم يلاحظ تكون راسب أبيض.

مشتقات الفينول التي يمكن تحضيرها:

1. يمكن تحضير مشتقات البروم السابق ذكرها مع ترشيح الراسب وبلورته بالميثانول وقياس درجة انصهاره.

2. مشتقات ألفا–نافثيل كرباماات α-Naphthyl carbamate

$$\text{(1-naphthyl)}N{=}C{=}O + HOAr \longrightarrow \text{(1-naphthyl)}NHCOOAr$$

3. مشتقات 3.5– ثنائي نيتروبنزوات 3,5-Dinitrobenzoates.

$$\text{3,5-}(ON_2)_2C_6H_3COCl + HOAr \longrightarrow \text{3,5-}(ON_2)_2C_6H_3COOAr + HCl$$

ويتبع في تحضير المشتقات 3، 2 كما الكحولات.

4. تحضير أحماض أريلوكسي خليك Aryloxy acetic acids وفيها يحضر محلول فينوكسيد الصوديوم بإذابة 0.02 gm من الفينول في 1 ml من محلول 6 مولار هيدروكسيد صوديوم في دورق (قد يحتاج الأمر إضافة كمية من الماء) يضاف لهذا المحلول 0.5 ml حمض هيدروكلوريك (50%)، يثبت على الدورق مكثف ويسخن المخلوط حتى الغليان مدة ساعة ثم يترك ليبرد، يضاف 2 ml ماء ثم يحمض المحلول الناتج باستخدام محلول مخفف لحمض الهيدروكلوريك بعد ذلك يستخلص الخليط بواسطة كمية مناسبة من الإيثر، تفصل طبقة الإيثر وتغسل بالماء ثم تستخلص بمحلول كربونات الصوديوم (50%) في كأس، ويحمض هذا المستخلص بواسطة حمض الهيدروكلوريك المخفف ويرشح لجمع الراسب ويبلور من الماء.

$$ArOH + ClCH_2COOH \xrightarrow[H^+]{NaOH} ArOCH_2COOH + HCl$$

الألدهيدات والكيتونات:

تشترك هاتان المجموعتان باحتوائهما على مجموعة الكربونيل ($>C=O$)

ومنها:

$H\cdot CHO$ فورمالدهيد Formaldehyde	$H_3C\cdot CHO$ أستيالدهيد Acetaldehyde	C_6H_5CHO بنزالدهيد Benzaldehyde
$H_3C-CO-CH_3$ أستون Acetone	$C_6H_5-CO-C_6H_5$ بنزوفينون Benzophenone	$C_6H_5-CO-CH_3$ أسيتوفينون Acetophenone

اختبارات التشخيص:

1. كاشف شيف: كاشف شيف عبارة عن محلول مخفف لهيدروكلوريد صبغة البارا – روزانلين المزال لونها بواسطة ثاني أكسيد الكبريت، يعود هذا اللون بإضافة الألدهيد، حيث يعمل هذا على فقد جزيئين من ثاني أكسيد الكبريت (أو بتسخين الكاشف أو يتعرضه للهواء مدة من الوقت) وتتوقف سرعة استعادة لون الصبغة على فعالية الألدهيد، حيث يعود اللون سريعاً مع الألدهيدات الأليفاتية وأقل سرعة مع الأروماتية منها. (ويلاحظ عدم اللجوء إلى التسخين في أثناء إجراء هذا الاختبار).

$$Cl\ H_2\overset{+}{N}{=}C_6H_4{=}C[C_6H_4NH_2]_2 + SO_2 \xrightarrow{H_2O} H_2\overset{+}{N}{=}C_6H_4{=}C(SO_2H)[C_6H_4NHSO_2H]_2 + Cl^- + 2H_2O$$

$$H_2\overset{+}{N}{=}C_6H_4{=}C(SO_2H)[C_6H_4NHSO_2H]_2 + Cl^- + RCH_2O \longrightarrow H_2\overset{+}{N}{=}C_6H_4{=}C[C_6H_4NH-SO_2-CH(OH)R]_2 + Cl^-$$

عديم اللون   أحمر وردي

والتجربة تتم بإضافة قطرات من الكاشف على الألدهيد، فيلاحظ ظهور لون أرجواني في الحال على البارد. ولا تعطي الكيتيونات النتيجة نفسها مع هذا الكاشف باستثناء الأليفاتية منها التي تحتوي على المجموعة CH3CO- (تعطي هذا اللون ببطء).

2. اختزال محلول نترات الفضة النشادرية (كاشف تولن): هذا الاختبار يميز أيضاً بين الألدهيدات والكيتونات، فالألدهيدات تكون مرآة من الفضة مع هذا الكاشف أما الكيتونات فلا تعطي هذه المرآة.

$$RCHO + [Ag(NH_3)_2]^+ \xrightarrow{\bar{O}H} RCOOH + Ag + NH_3$$

ويحضر هذا الكاشف بوضع 1ml من نترات الفضة (5%) في أنبوبة اختبار، تضاف قطرة من محلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف (يلاحظ تكون راسب من أكسيد الفضة) ثم يضاف محلول النشادر المخفف إلى الخليط السابق حتى ذوبان أكسيد الفضة تماماً، تضاف قطرات من الألدهيد وتسخن الأنبوبة على حمام مائي، يلاحظ ترسب الفضة على هيئة مرآة على جدار الأنبوبة.

3. تكوين الهيدرازونات والأكسيمات والسيمي كربازونات: تتفاعل الألدهيدات والكيتونات مع الفنيل هيدرازين والهيدروكسيل أمين وهيدرو كلوريد سمي كربازيد فتعطي هيدرازونات وأكسيمات وسمي كربازونات على التوالي:

$$>C=O + H_2NNHPh \xrightarrow{-H_2O} >C=NNHPh$$

(فنل هيدرازون) (هيدرازون)

$$>C=O + H_2NOH \xrightarrow{-H_2O} >C=NOH$$

(هيدروكسيل أمين) (أكسيم)

$$>C=O + H_2NNHCONH_2 \xrightarrow{-H_2O} >C=NNHCONH_2$$

سمي كربازيد (كربازون)

وتجرى هذه التجربة في حالة الهيدرازونات أو السمي كربازونات كالآتي: يذاب 0.5 gm من هيدروكلوريد فنيل هيدرازين و0.8 gm خلات صوديوم في 5 ml ماء ثم يضاف إلى هذا الخليط gm (0.4 – 0.2) من الألدهيد أو الكيتون في قليل من الكحول، يرج المزيج حتى يتكون راسب.

أما في حالة تكوين الأوكسيمات:

يذاب حوالي 0.4 gm من هيدروكسيد أمين في 3 ml من الماء، يضاف 2 ml من محلول 10٪ هيدروكسيد الصوديوم كذلك 0.2 gm من محلول المركب الكربونيلي أو محلوله في الكحول إذا كان لا يذوب في الماء، تدفأ على حمام مائي مدة 15 دقيقة ثم يبرد في حمام ثلجي، ويمكن الاستعانة بحك الأنبوبة بساق زجاجي إذا لم يتكون راسب.

4. تأثير محلول هيدروكسيد الصوديوم 30٪ (تفاعل كانيزارو Cannizzaro reaction) عند معالجة الألدهيدات التي تحتوي على ألفا–هيدروجين في الوسط القلوي تعطي راتنجاً كريه الرائحة، أما الفورمالدهيد والألدهيدات العطرية لعدم احتوائها ألفا–هيدروجين فإنها تتفاعل ليتأكسد نصف جزيئاتها إلى الملح الصوديومي ويختزل النصف الآخر إلى كحول مناظر كالتالي:

$$2H\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}H + \bar{O}H \xrightarrow{\Delta} H\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}O^- + CH_3OH$$

$$C_6H_5\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}H + \bar{O}H \xrightarrow{\Delta} C_6H_5\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}O^- + C_6H_5CH_2OH$$

أيون بنزوات Benzoate ion — كحول بنزيل Benzyl alcohol

يخلط 0.5 ml من البنزالدهيد 2 ml من محلول NaOH 30% في أنبوبة اختبار، يسخن الخليط هيناً مع الرج أو التقليب مدة5 دقائق، يضاف قليل من الماء يكفي لإذابة بنزوات الصوديوم المتكون، يحمض الخليط بعد تبريده بحمض HCl مركز، يلاحظ تكون راسب من الحمض الأروماتي المقابل، أما الفورمالدهيد فتعطي مع الحمض كحول مثيلي.

5. اختبار اليودوفورم: يعطي الأسيتالدهيد وكل الكيتونات التي تحتوي على مجموعة مثيل في الموضع ألفا اختبار اليودوفورم.

$$CH_3CHO + 2I_2 \xrightarrow{\bar{O}H} CHI_3 + HCOO^- + I^-$$

$$CH_3COR + 2I_2 \xrightarrow{\bar{O}H} CHI_3 + HCOO^- + I^-$$

الأيودوفورم

وتجرى هذه التجربة كما تم وصفها في الكحولات.

6. اختبار الريزورسينول: هذه التجربة مميزة للفورمالدهيد. وفيها يخلط مقداران متساويان من الفورمالدهيد ومحلول الريزورسينول في أنبوبة اختبار، يضاف إلى هذا المخلوط بضع قطرات من حمض الكبريتيك المركز على جدار الأنبوبة الداخلي، يلاحظ تكون حلقة بنفسجية عند سطح الانفصال ثم يتكون راسب أبيض أعلى الحلقة يتحول تدريجياً إلى أحمر بنفسجي، يكشف عن الفورمالدهيد مهما كان وجوده ضئيلاً (جزء: 100,000 من الماء) وذلك بواسطة حديدي سيانيد البوتاسيوم ومحلول الفينيل هيدرازين (3٪) حيث يظهر لون أحمر قرمزي، هذا الاختبار من التجارب الهامة لفحص المواد الغذائية وخصوصاً الألبان ومنتجاتها ويتم الاختبار كالتالي: يضاف 5 ml من محلول الفورمالدهيد إلى 1 ml من محلول فنل هيدرازين (3٪) ثم يضاف 1 ml محلول حديدي سيانيد البوتاسيوم $K_3[Fe(CN)_6]$، 2 cm^3 من حمض الهيدروكلوريك المركز، فيلاحظ ظهور لون أحمر قرمزي.

تحضير بعض مشتقات الألدهيدات والكيتونات:

1. مشتقات الهيدروزونات: تتفاعل جميع الألدهيدات والكيتونات مع 4.2– ثنائي نيتروفنل هيدرازين وتعطي الهيدرازونات المقابلة.

$$O_2N-C_6H_3(NO_2)-NHNH_2 + O=C\begin{matrix}R\\R^-\end{matrix} \longrightarrow O_2N-C_6H_3(NO_2)-NHN=C\begin{matrix}R\\R^-\end{matrix} + H_2O$$

هيدرازون

يضاف 3 gm من هذا الكاشف إلى 15 ml من حمض الكبريتيك المركز، يخفف الناتج بإضافة 20 ml ماء و70 ml من كحول إيثيلي (95٪)، يضاف 5 ml من هذا الكاشف إلى محلول الكربونيل (0.5 gm منه مذاباً في 10 ml إيثانول) يسخن الخليط على حمام بخاري عند 50°م مدة دقيقتين ثم يترك عند درجة حرارة الغرفة مدة 12 دقيقة، يرشح الخليط في قمع بوخنر ويغسل بالإيثانول لإزالة بقايا حمض الكبريتيك ثم يبلور من الإيثانول والماء.

2. مشتقات السيمي كاربازون: وفيها يضاف 5 ml ماء إلى 0.5 gm من هيدروكلوريد سمي كربازيد في دورق، يضاف إلى هذا المحلول 0.5 gm خلات صوديوم لامائية ثم يدفأ المخلوط حتى يتحول إلى محلول رائق، ثم يضاف إلى هذا المحلول 0.5 ml من المركب الكربونيلي ويسخن على حمام بخاري مدة دقيقة ثم يترك ليبرد، يضاف إليه 4 ml ماء ويبرد في الثلج مع حك جدار الأنبوبة بساق زجاجي، يرشح بعد ذلك ويبلور من الإيثانول والماء.

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}C=O + H_2NNHCONH_2 \longrightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}C=NNHCONH_2 + H_2O$$

الأحماض الكربوكسيلية Carboxylic acids:

تتميز هذه الأحماض باحتوائها على مجموعة كربوكسيلية (COOH–) أو أكثر هذه المجموعة تشمل مجموعة (C=O<) و(OH–)، يمكن أن تتأين هذه الأحماض في المحاليل المائية الباردة أو الساخنة، ولكن هذا التأين أقل بكثير مما هو في الأحماض المعدنية، وهي مواد صلبة عدا حمض الفورميك وحمض الخليك وحمض اللاكتيك، وتنقسم الأحماض الكربوكسيلية إلى:

1. أحماض اليفاتية. ذوبانها سريع في الماء.
2. أحماض أروماتية. تذوب في الماء الساخن.

وهذه بعض الأمثلة للأحماض الأروماتية والأليفاتية:

CH3CH (OH)COOH
حمض اللاكتيك
Lactic acid

HCOOH
حمض الفورميك
Formic acid

CH3COOH
حمض الخليك
Acetic acid

HOO (OH)CH-CH (OH)COOH
حمض الترتريك
Tartaric acid

HOOC CH2CH2 COOH
حمض الصكسينيك
Succinic acid

HOOC-CH2-COOH
حمض المالونيك
Malonic acid

CHCOOH
||
CHCOOH
حمض الماليك
Maleic acid

HOOC-COOH
حمض أوكساليك
Oxalic acid

COOH, OH
حمض السالساليك
Salsylic acid

COOH
حمض البنزويك
Banzoic acid

CH =CHCOOH
حمض السيناميك
Cinnamic acid

COOH, COOH
حمض الفيثاليك
Phthalic acid

1. الخاصية الحامضية: الأحماض تغير لون دوار الشمس الزرقاء الى اللون الأحمر بعد إذابتها في الماء سواء كان الذوبان في الماء البارد أو الساخن، تذوب جميع الأحماض في محلول هيدروكسيد الصوديوم ويمكن ترسيب الأحماض الأروماتية بعد ذوبانها ثانية بتحميضها بحمض HCl، وباستخدام محلول

كربونات الصوديوم يلاحظ الفوران نتيجة تصاعد غاز CO_2 الذي هو مميز قوي للحموضة.

$$RCOOH + Na_2CO_3 \longrightarrow RCOONa + NaOH + CO_2$$

2. تسخين الأحماض مع الجير الصودي: في هذه التجربة تتلاشى مجموعة أو مجاميع الكربوكسيل على هيئة غاز CO2 وتتكون مواد متطايرة (هيدروكربونات أو مشتقاتها)

$$RCOOH \xrightarrow[\text{(NaOH - CaO}]{\text{Sodalime}} RH + CO_2$$

ويتم هذا الاختبار بصهر قليل من الحامض مع الجير الصودي، ويتم التعرف على الرائحة الناتجة.

3. تحويلها إلى إسترات: يسخن الحامض مع قليل من الكحول وبعض قطرات من حامض الكبريتيك في حمام مائي، ثم يبرد الخليط ويضاف إليه محلول كربونات الصوديوم فتتكون الإسترات المقابلة ذات الرائحة المميزة.

$$HCOOH + CH_3CH_2OH \xrightarrow{H^+} HCOOCH_2CH_3 + H_2O$$

فورمات الإيثل
Ethyl formate

4. اختبار كلوريد الحديديك: عند إضافة هذا الكاشف لمحلول الحمض المتعادل تتكون ألوان أو رواسب خاصة لكل حامض. تجرى التجربة بإضافة محلول النشادر إلى قليل من الحمض حتى القلوية، ثم يسخن الخليط ليتطاير الزائد من النشادر ثم يبرد الخليط (تسمى العملية السابقة بتعادل الحمض)، تضاف قطرات من كلوريد الحديديك بعد معادلته. (حيث أنه يحتوي على حمض كلوريد الهيدروجين وتتم المعادلة بإضافة محلول مخفف هيدروكسيد الصوديوم

قطرة قطرة حتى يبدأ ترسب هيدروكسيد الحديديك) يلاحظ لون المحلول أو الراسب المتكون:

لون بني محمر	في حالة	حامض الفورميك أو الخليك
لون أصفر	في حالة	حامض اللاكتيك والترتريك والستريك
لون أصفر فاتح	في حالة	حامض الأوكساليك
راسب لحمي	في حالة	حامض الصكسينيك، البزويك، الفثاليك
= =		السيناميك
لون بنفسجي	في حالة	حامض الساليساليك

5. اختبار الفلورسين والفثالين: هذا التفاعل خاص لحمضي الصكسينيك والفثاليك. وفيها تصهر بعض بلورات من الريزورسينول أو قليل من الفينول مع الكمية نفسها من حمض الصكسينيك أو الفثاليك في وجود بعض قطرات من حمض الكبريتيك المركز في أنبوبة اختبار نظيفة وجافة لمدة دقيقة، يضاف ناتج التفاعل بعد أن يبرد إلى محلول هيدروكسيد الصوديوم، ويلاحظ تكون محلول لونه أحمر ذو فلورسنت أخضر.

$$\text{Phthalic anhydride} + 2\ \text{Resorcinol (HO-C}_6\text{H}_4\text{-OH)} \xrightarrow[\Delta]{H^+} \text{Fluorescein (HO, O, =O, COOH)}$$

6. اختبار كلوريد الكالسيوم: تعطي مجموعة من الأحماض في محاليلها المتعادلة راسباً أبيض من أملاح الكالسيوم ويعتمد الترسيب على نوع الحامض:

- راسب على البارد (يذوب في حمض HCl المخفف ولا يذوب في حمض الخليك) في حالة حمض الأوكساليك.

- راسب بعد حك جدار الأنبوبة الداخلي أو بتدفئته (يذوب في الأحماض المعدنية وفي حمض الخليك في حالة حمض الترتريك.
- راسب بعد التسخين (لا يذوب في حمض الخليك) في حالة حمض الستريك.

$$\begin{matrix}COOH\\ |\\ COOH\end{matrix} + CaCl_2 + NH_4OH \longrightarrow \begin{matrix}COO\\ |\\ COO\end{matrix}\!\!>Ca + 2NH_4Cl + 2H_2O$$

$$\begin{matrix}HO\text{-}CHCOOH\\ |\\ HO\text{-}CHCOOH\end{matrix} + CaCl_2 + NH_4OH \longrightarrow \begin{matrix}HO\text{-}CHCOOH\\ |\\ HO\text{-}CHCOOH\end{matrix}\!\!>Ca + 2NH_4Cl + 2H_2O$$

$$\begin{matrix}CH_2COOH\\ |\\ HO-C-COOH\\ |\\ CH_2COOH\end{matrix} + CaCl_2 + NH_4OH \longrightarrow \begin{matrix}CH_2COO\\ |\\ HO-C-COOH\\ |\\ CH_2COO\end{matrix}\!\!>Ca + 2NH_4Cl + 2H_2O$$

يحضر محلول الحمض المتعادل كما سبق وصفه في اختبار كلوريد الحديديك، ثم يضاف محلول كلوريد الكالسيوم ويلاحظ الراسب كما ذكر أعلاه.

7. اختبارات مميزة لبعض الأحماض: حمض الترتريك: يتكون لون بنفسجي داكن مع اختبار فنتون، ويجرى هذا الاختبار بإضافة محلول كبريتات الحديدوز حديث التحضير إلى 5 ml من محلول الحمض المخفف ثم قطرة واحدة من محلول فوق أكسيد الهيدروجين وكمية وافرة من محلول هيدروكسيد الصوديوم، فيلاحظ تكون اللون البنفسجي.

$$\begin{matrix}H\\ HO-C-COOH\\ |\\ HO\text{-}HC-COOH\end{matrix} + [O] \xrightarrow{Fe^{3+}/H_2O} \begin{matrix}HO-C-COOH\\ \|\\ HO-C-COOH\end{matrix}$$

حمض الترتريك
Tartaric acid

حمض هيدروكسي ماليك
Hydroxymaleic acid

حمض اللاكتيك: يعطي هذا الحامض نتيجة إيجابية مع اختبار اليودوفورم.

$$CH_3CH(OH)COOH + I_2 \longrightarrow CH_3COCOOH + 2HI$$

$$CH_3COCOOH + 6\,OH + 3I_2 \longrightarrow 2\,Cl_3COCOOH + 6\,H_2O$$

$$Cl_3COCOOH + NaOH \longrightarrow CHI_3 + (COONa)_2 + H_2O$$

Iodoform　Sodium oxalate

أوكسلات الصوديوم اليودوفورم

حمض الستريك: يميز هذا الحامض باختبار دنجر، وفيه يضاف 1 ml من محلول كبريتات الزئبقيك الحامضي (كاشف دنجز 1) إلى محلول الحامض يضاف بعض قطرات من محلول برمنجنات البوتاسيوم (كاشف دنجز2) يلاحظ زوال لون البرمنجنات وتكون راسب أبيض من ملح الزئبق المزدوج لكل من حمض الكبريتيك وحمض ثنائي كربوكسي الأسيتون.

$$\begin{array}{l} CH_2COOH \\ \,| \\ C{=}O \\ \,| \\ CH_2COOH \end{array}$$

حمض السيناميك: يعطي هذا الحامض نتيجة إيجابية مع اختبارات عدم التشبع كما في الالكينات (ص: 114) وذلك لاحتواء هذا الحامض على رابطة مزدوجة.

8. هناك أحماض ذات أوزان جزيئية عالية تسمى بالأحماض الدهنية العالية وتوجد في الطبيعة على هيئة أسترات في الزيوت والدهون النباتية والحيوانية، منها ما هو مشبع مثل حمض ستياريك وبالمتيك (مواد صلبة) ومنها ما هو غير مشع مثل: الأولييك (مادة سائلة) وجميعها حامضية التأثير.

$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
حمض البالمتيك
Palmetic acid

$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$
حمض أوليك
Oleic acid

$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
حمض ستيارك
Stearic acid

تذوب هذه الأحماض ببطء في محلول Na_2CO_3 وتعطي محلولاً رائقاً ولكن عند تبريده يتحول إلى كتلة جلاتينية من الصابون.

تحضير بعض مشتقات الأحماض الكربوكسيلية

لتحضير مشتقات هذه الأحماض مثل الأنيليدات والأميدات ومشتقات البارا-توليدين، أولاً إلى مشتقات كلوريد الآسيل المقابلة ثم عن طريقها تحضر هذه المشتقات.

تكوين مشتقات كلوريد الآسيل Acylchlorides: (يجب اتخاذ الاحتياطات اللازمة عند إجراء هذه التجربة، بحيث تجرى في دولاب ساحب للغازات؛ لأن مادة كلوريد الثيونيل تتفاعل مع بخار الماء الموجود في الجو معطية غازات، ولذلك تغلق زجاجة المادة جيداً بعد الانتهاء من استعمالها، وعدم لمس المادة مباشرة لتأثيرها الحارق للجلد).

$$RCOOH + SOCl_2 \longrightarrow RCOCl + SO_2 + HCl$$

كلوريد الآسيل

يوضع 0.25 gm من الحامض و1 ml من كلوريد الثيونيل في دورق صغير مستدير القاع، تضاف قطرة من البريدين أو ثنائي مثيل فورماميد، يثبت مكثف على الدورق ويسخن المخلوط حتى الغليان مدة 30 دقيقة، يبرد المخلوط ثم يضاف إليه 10 ml من كلوريد الميثلين.

1. تكوين مشتقات الأميد: في دورق مخروطي سعة 25 ml يبرد حوالي 5 ml من محلول الأمونيا المركز بواسطة حمام ثلجي.

$$RCOCl + NH_3 \longrightarrow RCONH_2 + HCl$$

أميد

يضاف إليه محلول كلوريد الآسيل الذي سبق تحضيره قطرة قطرة وبحرص مع الرج المستمر على أن تكون هناك مدة من الوقت بعد كل إضافة (حوالي 10 دقائق) بعد ذلك يصب الخليط في قمع فصل وفيه تفصل طبقة كلوريد الميثلين، يبخر ويجمع الراسب الصلب ويبلور من الإيثانول والماء.

2. تكوين الانيليد: في دورق مخروطي سعة 0.25 gm من الأنيلين. يضاف إليه كلوريد الآسيل البارد الذي سبق تحضيره قطرة قطرة مع الرج المستمر كما سبق.

$$RCOCl + Ph\,NH_2 \longrightarrow RCONHPh + HCl$$

أنيليد

ينقل إلى قمع فصل، بعد فصل طبقة كلوريد الميثلين وغسلها بحوالي 5 ml (5%) حمض الهيدروكلوريك ثم 5 ml (5%) محلول هيدروكسيد صوديوم ثم 5 ml ماء، يتم التخلص من كلوريد الميثلين بالتقطير ويجمع الراسب المتبقي ثم يبلور.

3. تكوين مشتقات بارا–توليدين: وتحضر كما في الأنيليدات باستبدال الأنيلين بمركب 4– تولودين.

$$RCOCl + p\text{-}H_2NPhCH_3 \longrightarrow p\text{-}RCONHPhCH_3 + HCl$$

4 - توليدين　　　أنيليد

مشتقات الأحماض الكربوكسيلية:

الإسترات Esters (RCOOR):

يمكن تحضير الإسترات أليفاتية من تكاثف كحول مع حمض كربوكسيلي أليفاتي مثل خلات الميثيل أو فورمات الأيثيل، تحضر الإسترات

الأروماتية من تكاثف الحمض الكربوكسيلي الأروماتي والكحول مثل بنزوات البنزويل، الإسترات المختلطة تتكون عندما يكون الحمض أو الكحول أحدهما أليفاتي وآخر أروماتي. والإسترات مواد عديمة اللون لها رائحة خاصة ذكية أغلبها سوائل ومعظمها شحيح الذوبان في الماء عدا القليل وهو ذو الوزن الجزيئي الصغير.

$$RCOOH + \bar{R}OH \xrightarrow{H^+} RCOO\bar{R} + H_2O$$

إستر

وأهم اختبارات التشخيص:

1. اختبار حامض الهيدرو كساميك: وهو اختبار يكشف عن الإسترات حتى في التركيزات القليلة، تضاف قطرات من الإستر إلى 1 ml من محلول كحولي لهيدروكلوريد الهيدروكسيل أمين، ثم يضاف محلول هيدروكسيد بوتاسيوم كحولي حتى تحول لون دوار الشمس إلى الأزرق، يسخن المخلوط حتى بداية الغليان ثم يبرد ويحمض بحامض HCl مخفف، تضاف قطرة أو قطرتين من محلول كلوريد الحديديك فيلاحظ تكون لون بنفسجي أو أحمر.

$$RCO_2C_2H_5 + NH_2OH \xrightarrow[\text{2) HCl}]{\text{1) KOH alc.}} RCONHOH \xrightarrow{FeCl_3} \begin{matrix} R-C=O \\ | \quad \searrow \\ HN-O-Fe/3 \end{matrix} + 3HCl$$

2. التحلل المائي للإسترات: يتم التحلل بوضع 2 ml (أو 1.5 gm) من الإستر في دورق مستدير القاع مثبت عليه مكثف، ويضاف إليه 20 ml من محلول NaOH المخفف ويسخن حتى الغليان مدة 20 دقيقة.

$$RCOOR + NaOH \longrightarrow RCOONa + ROH$$

فيتحلل الإستر بعد هذه المدة معطياً محلولاً متجانساً فيما عدا إذا كان الكحول الناتج أروماتي مثل الكحول البنزيلي، حيث ينفصل كطبقة زيتية، يقطر حوالي 5 ml من السائل ويفحص:

- إذا كان رائقاً يكون الكحول الناتج كحول إيثيلي أو مثيلي فيكشف عن وجود أيهما.

- إذا كان ناتج التقطير غير رائق وينفصل إلى طبقتين فالكحول الناتج أروماتي؛ ولكن لابد من التأكد من أن كل الإستر قد تحلل تماماً وإلا ستكون الطبقة غير المائية محتوية على باقي الإستر غير المتحلل أما المحلول المائي الباقي من التقطير يحتوي على الملح الصوديومي للحمض حيث يبرد ويضاف إليه بحرص ومع التبريد حمض كبريتيك.

- إذا تكون راسب يكون الحمض أروماتي حيث يرشح ويغسل بالماء ويكشف عنه.

- إذا لم يتكون راسب يكون الحمض أليفاتياً وذائباً في الماء، حيث يقطر ويكشف على ناتج التقطير.

تحضير مشتقات الإسترات:

1. تحويل الإستر إلى البنزيل أميد: في دورق صغير يوضع 0.1 gm كلوريد أمونيوم، 1 ml (أو 1 gm) من الإستر و0.3 ml بنزيل أمين (توضع خرزة لتنظيم الغليان).

$$RCOOR + H_2NCH_2C_6H_5 \longrightarrow RCONHCH_2C_6H + R\overline{O}H$$

يثبت مكثف مائي على الدورق ويسخن الخليط حتى الغليان مدة ساعة ثم يبرد، يضاف له 5 ml ماء لإذابة الزيادة من البنزيل أميد وكذلك الأملاح فإذا ترسب الأميد يرشح ويبلور من الإيثانول أو الأسيتون، أما إذا لم يترسب تضاف قطرة أو قطرتين من حامض الهيدروكلوريك المخفف، إذا لم يترسب في هذه الحالة أيضاً فيسخن الخليط في طبق تبخير حتى الجفاف ثم تجمع المادة الصلبة.

2. تحويل الإستر إلى مشتق 3-5 ثنائي نيتروبنزوات: وفي هذه التجربة يخلط 0.5 gm من الإستر مع 0.4 gm من حامض 3-5 ثنائي نيتروبنزويك وقطرة من حامض الكبريتيك المركز في دورق صغير ويثبت عليه مكثف مائي ويسخن الخليط حتى يذوب الحامض تماماً (حوالي 15-60 دقيقة).

$$\text{3,5-}(O_2N)_2C_6H_3COOH + RCOOR' \longrightarrow \text{3,5-}(O_2N)_2C_6H_3COOR' + RCOOH$$

يبرد الخليط ويضاف إليه 20 ml إيثر ويستخلص المحلول الناتج بحوالي 10 ml من محلول كربونات الصوديوم (5%). تغسل طبقة الإيثر بالماء ثم يبخر الإيثر. تجمع المادة المتبقية إن كانت صلبة أما إذا كانت زيتية فيضاف إليها 1 ml إيثانول ويحك جدار الإناء بساق زجاجي، فتتحول إلى مادة صلبة، تبلور بالإيثانول والماء.

انهيدريدات الأحماض Acid anhydrides:

تنتج هذه المركبات من انتزاع الماء من الأحماض الكربوكسيلية (عدا حمض الفرميك)، نزع الماء يكون من جزأين من الحمض كما في أنهدريد حمض الخليك أو جزيء واحد كما في الأحماض ثنائية الكربوكسيل مثل: حمض الصكسينيك.

$$2CH_3COOH \xrightarrow{-H_2O} (CH_3CO)_2O$$

انهدريد حمض الخليك

$$\begin{matrix} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} CH_2CO \\ | \\ CH_2CO \end{matrix}\!>\!O$$

انهدريد حمض الصكسينيك

1. اختبار الهيدروكساميك: تعطي الأنهيدريدات ناتجاً إيجابياً كما سبق في الإسترات (ص 141)

2. اختبار الفلورسين أو الفثالين: تعطي انهيدريدات الأحماض ثنائية الكربوكسيل هذين الاختبارين كما سبق في الأحماض (ص 136).

تحضير مشتقات الانهيدريدات:

تحضير الأنيليدات: يغلي 5 ml أنيلين مع 5 ml من مخلوط حمض الخليك وانهدريد خليك مدة 10 دقائق.

$$(RCO)_2O + H_2N\text{-}Ph \longrightarrow RCOOH + RCONH\text{-}Ph$$

يصب المخلوط في الماء حيث ينفصل الراسب، يرشح الراسب ويغسل بالماء ويبلور، ثم تقاس درجة الانصهار.

أملاح الأحماض Acid Salts:

وأغلبها أملاح الصوديوم أو البوتاسيوم (أملاح الأمونيوم سيرد ذكرها في مجموعة N، H، C) وهي مواد صلبة تذوب بسهولة في الماء ولمحليلها تأثير قاعدي ضعيف على ورقة دوار شمس.

Ph COONa	CH3COOK	CH3 COONa
بنزوات الصوديوم	خلات البوتاسيوم	خلات الصوديوم

ومن تفاعلاتها:

1. الاشتعال: عند حرق هذه المركبات على قطعة خزف يتبقى رماد لونه أبيض أو رمادي، ويمكن الكشف عن الصوديوم أو البوتاسيوم من (تجارب اللهب). أما الشق الحمضي فيتعرف عليه بإذابة الملح في الماء ثم يضاف إليه حمض الهيدروكلوريك المركز أو الكبريتيك مع التبريد.

- إذا تكون راسب فالملح لحمض أروماتي.
- إذا لم يتكون راسب كان الملح لحمض أليفاتي.

2. تعطي الأملاح أغلب تفاعلات الأحماض عدا حدوث الفوران مع Na_2CO_3 (أملاح الأنيلين تحدث فوران... لماذا؟).

تحضير مشتقات أملاح الأحماض:

كربوكسيلات - S - بنزيل ثيويورم: ويحضر هذا الكاشف من تسخين خليط مكون من 0.2 gm كلوريد البنزيل 0.2 gm ثيويوريا و3 ml ميثانول مدة3 دقائق.

$$PhCH_2SC(=\overset{+}{N}H_2)NH_2\ Cl^- + RCOONa \longrightarrow PhCH_2SC(=\overset{+}{N}H_2)NH_2\ \overset{-}{C}OOR + NaCl$$

يبرد الخليط في حمام بارد، يجمع الناتج ويغسل بقليل من خلات الإيثيل، يحضر محلول من ملح الحامض بإذابة 0.25 gm منه في 5 ml ماء، تضاف قطرة أو قطرتين من (1 مول) هيدروكسيد الصوديوم ليجعل المحلول قاعدياً، ثم قطرة من دليل فينو لفثالين ثم عدة قطرات من HCl حتى يصبح لون المحلول بنفسجياً–أحمر بعد ذلك يضاف محلول الكاشف المحضر سابقاً (1 gm في 5 ml ماء أو 10 ml ميثانول)، يرج الخليط ثم يبرد ويرشح الراسب ويبلور من الإيثانول والماء.

هناك أحماض ومشتقات أحماض أخرى مثل الأنيليدات، الأحماض الأمينية، الأحماض السلفونية وكلوريدات الأحماض سيتم التطرق إليها لاحقاً حسب مجموعاتها الرئيسة.

الإيثرات Ethers:

تحتوي هذه المجموعة على (- O -) ومنها:

$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	$Ph-O-CH_3$	$Ph-O-Ph$
ثنائي ايثيل ايثر	فنل ميثيل ايثر (اسيتوفنون)	ثنائي فنل ايثر
Diethyl ether	**Phenylmethyl ether**	**Diphenyl ether**

1. الذوبان: تكون أغلب الإيثرات أملاح الأوكسونيوم الذوابة في الماء عند إذابتها في محلول HCl المركز؛ ولذا يعد هذا التفاعل مميزاً للإيثرات عن باقي المركبات الهيدروكربونية.

$$R\text{-}O\text{-}R + HCl \longrightarrow [R\text{-}\overset{H+}{O}\text{-}R]Cl^-$$

ملح أوكسونيوم
Oxonium salt

2. تحضير الإستر: في هذا الاختبار يسخن 1 ml من الإيثر مع 3 ml من حمض الخليك و1ml من حمض الكبريتيك المركز في دورق مستدير القاع.

$$CH_3COOH + R\text{-}O\text{-}R \xrightarrow{H^+} CH_3COOR^- + CH_3COOR + H_2O$$

يثبت عليه مكثف ويسخن حتى الغليان مدة 10 دقائق، بعد ذلك يقطر الإستر الناتج ويكشف عنه.

تحضير مشتقات الإيثرات:

1. تكوين الإسترات المقابلة للإيثرات الأليفاتية: في هذا التفاعل تتكسر الإيثرات الأليفاتية بواسطة بعض (أحماض لويس) ويتكون الكحول المقابل، وهذا بدوره يكون الإستر.

$$\text{3,5-}(O_2N)_2C_6H_3COCl + R_2O \xrightarrow{ZnCl_2} \text{3,5-}(O_2N)_2C_6H_3COOR + RCl$$

تجرى التجربة على النحو التالي:

في دورق صغير يوضع خليط من 1 gm من الإيثر و0.5 gm من ثنائي نتروبنزيل و0.1 gm ZnCl2، يثبت على الدورق مكثف ويسخن الخليط مدة ساعة، تصب المحتويات بعد ذلك في كأس زجاجي يحوي قليلاً من الماء البارد فيترسب الإستر، يجمع الراسب وتعين درجة الانصهار.

2. تكوين مشتقات البروم للإيثرات الأروماتية: يذاب 1 gm من الإيثر العطري في 15 ml من رابع كلوريد الكربون، يضاف محلول البروم في رابع كلوريد الكربون بالتدريج حتى القطرة التي لا يختفي فيه لون البروم، يسخن الخليط في حمام مائي عند درجة 50°م، يضاف بعد ذلك قليل من البروم مع الرج حتى يظهر لون البروم مرة أخرى، يستخلص رابع كلوريد الكربون بتقطيره، أما الراسب فيجمع ويغسل بمحلول بيكربونات الصوديوم ثم يبلور من الإيثانول.

الكربوهيدرات (السكريات) Carbohydrates :

المركبات الكربوهيدراتية مواد موجودة في الطبيعة وتتكون من عناصر O، H، C وفي الأغلب تكون نسبة الهيدروجين والأكسجين بها كنسبتهما في الماء، وتنقسم إلى:

- أحادية التسكر: مثل الجلوكوز، الفركتوز والجلاكتوز، وهذه لا تتحلل بفعل الأحماض المخففة.

α-D-Glucose

ألفا- د-جلوكوز

α-D-Fractose

ألفا- د-فركتوز

- ثنائية التسكر: مثل: المالتو، السكروز واللاكتوز، وهذه تتحلل مائياً بتأثير الأحماض المخففة إلى جزأين من السكريات الأحادية.

- عديدة التسكر: مثل: الرفينوز، النشا والسليلوز، وهذه تحلل بتأثير الأحماض المخففة إلى جزيئات أحادية التسكر.

تحتوي السكريات على مجموعة ألدهيدية أو كيتونية عند إذابتها في الماء وتسخينها. وتحتوي كذلك على مجاميع هيدروكسيلية؛ ولهذا فهي تعطي معظم تفاعلات الألدهيدات أو الكيتونات وتتفحم هذه المركبات عند تسخينها مع حمض الكبريتيك المركز، وتعطي رائحة الكراميل عند معاملتها بالقلويات المركزة مثل: هيدروكسيد الصوديوم، ويتحول لون المحلول إلى أصفر أو بني.

اختبارات الكشف:

1. اختبار موليش Molishs'test: وهو اختبار عام لكل السكريات، حيث تتحول الكربوهيدرات إلى مركب الفورفورال أو أحد مشتقاته التي تتفاعل مع مركب ألفا–نفثول، ثم يتأكسد الناتج ويعطي لوناً مميزاً، المعادلات الآتية توضح سير تفاعل أحد السكريات ألدهيدية التي بها خمس ذرات كربون (ألدوبنتوaldopentos) وأحد السكريات الكيتونية ذات ست ذرات كربون (كيتو هكسوز ketohexose).

R (aldopentose) = furfural (CHO) ,R (Ketohexose) = (CHOH)

2. اختزال نترات الفضة النشادرية (كاشف تولن Tollen's reagent): وهو اختبار مميز للسكريات الأحادية والثنائية المختزلة، ويجرى على النحو التالي: عند إضافة 1-2 ml من محلول 1% من الكربوهيدرات في الماء إلى 2 ml من هذا الكاشف ثم يسخن المخلوط في حمام مائي مدة دقيقة أو دقيقتين، تتكون مرآة من الفضة في جميع السكريات المختزلة، ولا تتكون في السكريات غير المختزلة مثل السكروز والنشا.

$$RCHO + 2Ag(NH_3)_2OH \longrightarrow RCOONH_4 + 2Ag + H_2O + 3NH_3$$

3. اختبار محلول فهلنج Fehling's solutions: يضاف 2 ml من محلول 1% الكربوهيدرات في الماء إلى حوالي 2 ml من محلول فهلنج (يتكون من محلول أ ($CuSO_4$) ومحلول ب (نترات صوديوم وبوتاسيوم)، يسخن المخلوط حتى الغليان، السكريات المختزلة تعطي راسباً بنياً محمراً من أكسيد النحاسوز مع هذا الاختبار؛ ولذا لا يعطي السكروز والنشا هذا الاختبار، ويمكن تحليل السكروز والنشا في وجود حمض لتعطي سكريات أحادية والتي يمكنها اختزال هذا الكاشف.

$$RCHO + 2Cu^{++} + 4OH^{-} \longrightarrow RCOONH + Cu_2O + 2H_2O$$

سكر مختزل (ألدوز) — أكسيد نحاسوز

4. تحليل السكروز: يذاب 0.5 gm من السكر في 5 ml من الماء، ويضاف 2 ml من حمض الكبريتيك المخفف ثم يسخن الخليط على حمام مائي مدة 5 دقائق، يبرد ويكشف عن الجلوكوز والفركتوز (مع الأخذ في الاعتبار معادلة الحامض الزائد قبل إجراء تجربة الاختزال).

5. تحليل النشا: يخلط 15 ml من محلول النشا مع 1 ml من حمض الهيدروكلوريك المركز ويمزج جيداً، يسخن على حمام مائي مدة 20 دقيقة، يبرد ثم تضاف إليه قطرتان من محلول اليود إلى جزء من هذا المحلول ويلاحظ عدم تكون لون أزرق. يكشف على الجلوكوز في باقي المحلول.

6. اختزال كاشف بارفويد: يختزل هذا الكاشف بالسكريات أحادية التسكر فقط؛ ولذلك يمكن الفصل بين الكربوهيدرات الأحادية والكربوهيدرات المختزلة ثنائية التسكر بهذا الكاشف. ويجرى هذا الاختبار بإضافة 2 ml من كاشف بارفويد (يحضر هذا الكاشف بإذابة 13.2 gm من خلات النحاسيك و2 ml من حامض الخليك الثلجي في 200 ml ماء مقطر) إلى 1 ml من

محلول أحد السكريات الثنائية التسكر المختزلة في أنبوبة (1) و1 ml أحد السكريات ثنائية التسكر غير المختزلة في أنبوبة (2)، يلاحظ تكون راسب أصفر أو أحمر في أنبوبة (1) وعدم تكونه في أنبوبة (2).

7. اختبار الفورفورال السريع: يستخدم هذا الاختبار للتمييز بين السكريات الكيتونية (كيتوزات) والسكريات الألدهيدية (ألدوزات). ويجرى هذا التفاعل بوضع 1 ml من محلول مخفف من الكربوهيدرات في أنبوبة اختبار ويضاف إليه 1 ml من محلول ألفا–نافثول كحولي 1٪ ثم 12 ml هيدروكلوريك مركز، يسخن المخلوط ففي حالة الكيتوزات مثل الفركتوز والسكروز (سكر ثنائي يعطي جلوكوز وفركتوز عند تحلله) يتكون لون بنفسجي عند بدء الغليان بينما في حالة (الألدوزات) يتكون اللون بعد الغليان بمدة كافية

8. اختبار سلوانوف: يستخدم هذا الاختبار في التمييز بين الكيتوزات والألدوزات كما في التفاعل السابق، ويعتمد هذا الاختبار على معدل تحويل السكاكر إلى مشتقات الفورفورال المقابلة، فمعدل تحويل الكيتوزات أكبر من معدل تحويل الألدوزات إلى مشتقات الفورفورال المقابلة التي تتفاعل مع تفاعل الريزورسينول وتعطي نواتج ملونة كما في المعادلة. وتجرى التجربة بوضع 1ml من محلول 1٪ من الكربوهيدرات في أنبوبة اختبار ثم يضاف إليه 0.5 ml ماء مقطر و2 ml من كاشف سولوانوف، تسخن الأنبوبة في حمام مائي ساخن مدة دقيقة ويلاحظ اللون الناتج حيث تعطي كيتوزات لوناً أحمر أو لوناً أخضر أو أزرق بسرعة أما الألدوزات فتحتاج إلى وقت أطول حتى يظهر اللون.

$$HOH_2C-C(=O)-CHOH-HOHC-CH_2OH \xrightarrow{H_2O} OHC\text{-furan} + \text{resorcinol} \xrightarrow{H^+} \text{product}$$

9. تكوين الأوزازون: تتحد السكريات التي تحتوي على مجموعة هيمي أسيتال أو هيمي كيتال مع كمية مكافئة من الفنل هيدرازين لتعطي مشتقات الفنل هيدرازون المقابلة، وهذه المشتقات تكون ذائبة في الماء البارد عند تسخينها مع زيادة الفنل هيدرازين حوالي 3 مكافئ تكون مركبات الأوزازون وهي مركبات صفراء ولها أشكال بلورية هندسية مختلفة تفحص تحت المجهر.

$$\underset{\text{ألدوزات}}{CHO-CHOH-} \xrightarrow{NH_2NHPh} HC{=}NNHPh-CHOH- \xrightarrow{NH_2NHPh} HC{=}NNHPh-C{=}O \xrightarrow{NH_2NHPh} \underset{\text{مشتق الاوزازون}}{HC{=}NNHPh-C{=}NNHPh-}$$

$$\underset{\text{كيتوزات}}{CH_2OH-C{=}O-} \xrightarrow{NH_2NHPh} CH_2OH-C{=}NNHPh- \xrightarrow{NH_2NHPh} CHO-C{=}NNHPh- \xrightarrow{NH_2NHPh} \underset{\text{مشتق الأوزازون}}{HC{=}NNHPh-C{=}NNHPh-}$$

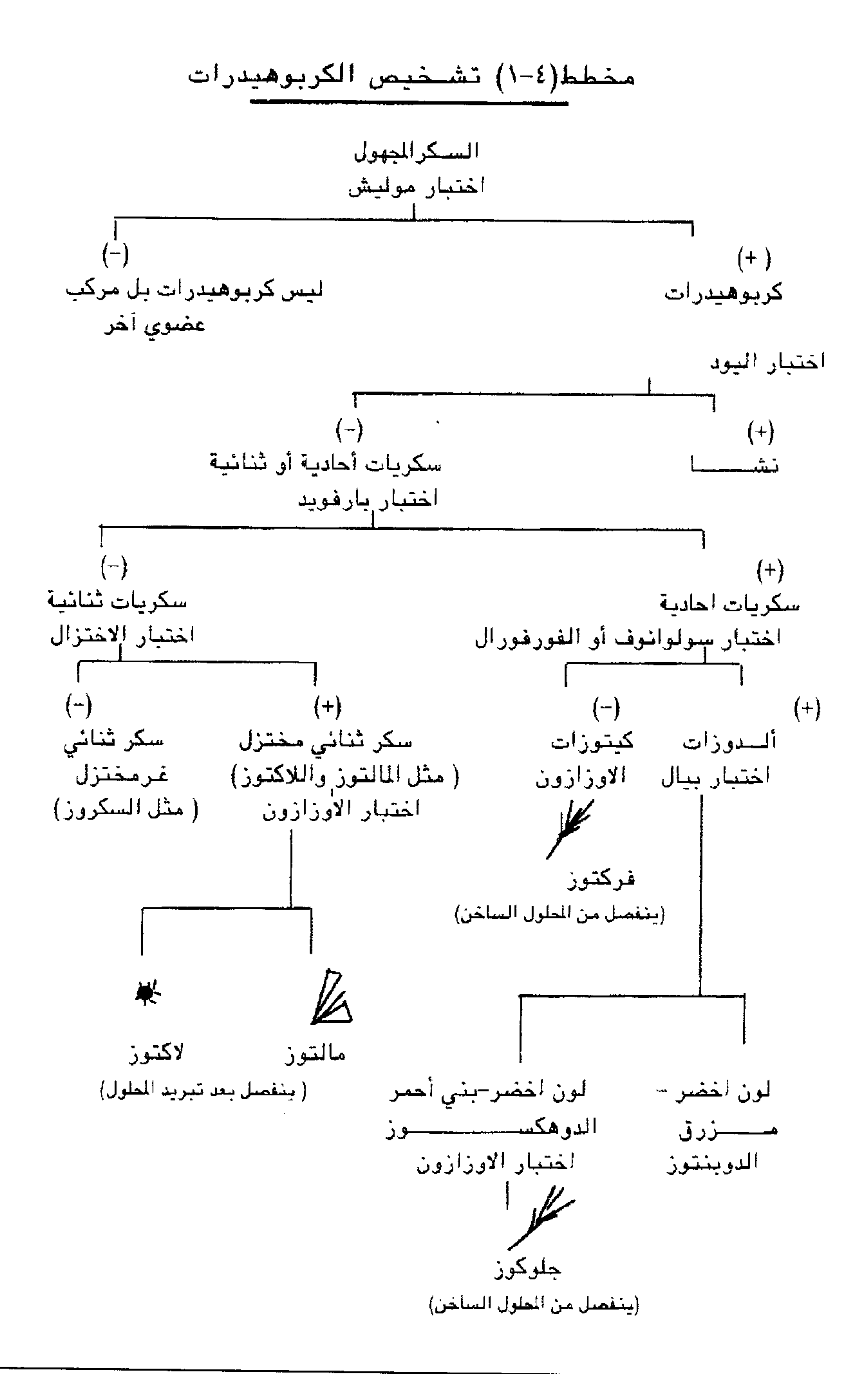
تجرى التجربة على النحو التالي:

يضاف 0.1 gm فنيل هيدرازين إلى 1 gm سكر في 10 ml ماء في أنبوبة اختبار، يضاف إليه 0.25 خلات صوديوم، تسخن الأنبوبة على حمام مائي مدة بسيطة، يلاحظ تكون بلورات صفراء بعد حوالي 10 دقائق في حالة الجلوكوز والفركتوز، أما في حالة السكريات الثنائية فيلزم الأمر ترك الأنبوبة 10 دقائق أخرى ثم ترفع وتترك لتبرد، يلاحظ تكون صفائح رقيقة من الأوزازون.

10. اختبار مميز للنشا: يعطي النشا لوناً أزرق عند إضافة محلول اليود إليه راجع لادمصاص جزيئات الأميلوز والأميلوبكتين التي يتكون منها النشا.

11. اختبار بيال Bial: هذا الإختبار يميز البنتوزات من الهكسوزات حيث تتحول الأولى إلى فورفورال في الوسط الحامضي، وهذا يتفاعل مع 3–5 ثنائي هيدروكسي تولوين (أرسينول) يعطي ناتج يتفاعل مع كلوريد الحديديك ويتكون متراكب لونه أخضر–أزرق. أما الهكسوزات فتعطي 5–هيدروكسي–ميثيل فورفورال الذي يتفاعل مع كاشف بيال لتعطي نواتج ذات لون أخضر أو بني أو بني محمر. وتجرى التجربة كما يلي: يوضع 1.5 ml من الكاشف في أنبوبة اختبار ثم تضاف إليه قطرة من محلول الكربوهيدرات، ويسخن في حمام مائي حتى يظهر اللون بوضوح، يضاف 5 ml ماء و1 ml بنتانول لمحتويات الأنبوبة ثم ترج ويلاحظ اللون في طبقة البنتانول.

مخطط(٤-١) تشخيص الكربوهيدرات



تجمعات [C, H, N, (O)]:

يمكن أن يوجد النيتروجين في إحدى الصور التالية:

أملاح الأمونيوم، الأميدات، الإيميدات، النتريلات، الأحماض الأمينية، الأمينات (أولية، ثانوية، ثالثة) أنيليدات، مركبات النيترو.

أملاح الأمونيوم Ammonium salts:

مواد صلبة بيضاء تذوب بسهولة في الماء البارد، وقد يكون لها تأثير متعادل على ورقة دوار الشمس.

$PhCOONH_4$	CH_3COONH_4
بنزوات أمونيوم	خلات أمونيوم
Ammonium benzoate	**Ammonium acetate**

1. تعطي هذه المواد رائحة النشادر عند معالجتها بمحلول هيدروكسيد الصوديوم على البارد نتيجة تكسر الشق الأمونيومي وتصاعد النشادر، وهذا الاختبار يميزها عن الأميدات والإيميدات.

2. تعطي هذه المركبات جميع الاختبارات التي تجرى على المحلول المتعادل للحمض. تحضيرها كما سبق مع الأملاح الكربوكسيلية (ص 144).

الأميدات Amides:

مواد صلبة عدا الفورماميد فهو سائل.

$HCONH_2$	CH_3CONH_2	$CO(NH_2)_2$
فورماميد	أسيتاميد	كرباميد (يوريا)
Formamide	**Acetamide**	**Urea**

1. عند تسخينها مع الجير الصودي تتصاعد رائحة النشادر، وفي حالة البنزاميد تظهر رائحة اللوز المر مع النشادر، وذلك لتكوين البنزو- نيتريل في بداية التفاعل.

2. عند غليان الأميدات مع هيدروكسيد الصوديوم المخفف تعطي رائحة النشادر ويتكون الملح الصوديومي للحمض كالآتي:

$$RCONH_2 \text{ (أمين أولي)} \xrightarrow{NaOH} RCOONa + NH_3$$

$$RCONHR \text{ (أمين ثانوي)} \xrightarrow{NaOH} RCOONa + RNH_2$$

$$RCONR_2 \text{ (أمين ثالثي)} \xrightarrow{NaOH} RCOONa + R_3NH$$

وتجرى التجربة كما يأتي:

يخلط 1 gm من الاميد مع 15 ml هيدروكسيد صوديوم مخفف في دورق ويسخن لدرجة الغليان مدة 15 دقيقة مع استخدام المكثف، يحمض الخليط بعد تبريده بإحتراس بحمض الهيدروكلوريك.

- إذا كان الحامض أروماتي يتكون راسب يرشح ويغسل ويكشف عنه.
- إذا كان الحامض أليفاتي فيقطر إن أمكن ويكشف عنه أو يكشف عنه في الخليط إذا كان من النوع غير المتطاير بعد معادلة المحلول بهيدروكسيد أمونيوم.
- إذا لم يتكون راسب ولكن حدث فوران يكون الأميد يوريا (تعطي عند تحللها كربونات صوديوم في المحلول القلوي).

3. تتفاعل جميع الأميدات مع حامض النيتروز ويتصاعد غاز النيتروجين

$$RCONH_2 + HONO \longrightarrow N_2 + RCOOH + H_2O$$

يضاف 1 ml من حامض خليك إلى 1 ml من محلول مركز من نتريت الصوديوم، يترك المحلول حتى يتوقف الفوران ثم يضاف إليه محلول مائي أو معلق من الأميد، يلاحظ تصاعد غاز النيتروجين.

4. المحلول المائي للأميدات لا يعطي ألواناً مع محلول كلوريد الحديديك. (هذا التفاعل يميزها عن أملاح الأمونيوم) عدا السالسيلاميد الذي يعطي لوناً بنفسجياً وهذا راجع إلى وجود المجموعة الفينولية.

5. اختبار البيوريت Biure teset (اختبارمميز لليوريا والأكساميد والمالوناميد). عند تسخين اليوريا ببطء فوق درجة انصهاره يتصاعد غاز النشادر، وباستمرار التسخين تختفي رائحة النشادر ويتحول المتبقي إلى مادة صلبة تسمى بيوريت، للكشف عنها تذاب في قليل من محلول هيدروكسيد الصوديوم، يبرد المحلول وتضاف إليه قطرة واحدة من محلول مخفف جداً من كبريتات النحاس، فيتكون لون أرجواني نتيجة تكوين متراكب مع أيون النحاس.

$$O{=}C(NH_2)_2 \longrightarrow O{=}C(NH_2){-}NH{-}C(NH_2){=}O + NH_3$$

$$\downarrow Cu^{+2}$$

$$HN{=}C(O){-}NH{-}C(O){=}NH \text{ (O, O chelated to Cu)}$$

لون أحمر – بنفسجي

وهذه التجربة تكون إيجابية مع المواد المحتوية على مجموعتين 2 (CONH) متصلتين ببعضهما كما في الأكساميد؛ ولهذا يعطي الأكساميد نتيجة إيجابية مع هذا الاختبار على البارد أي دون الحاجة إلى التسخين، وكذلك في حالة اتصالها بذرة كربون في المالوناميد.

تفاعلات خاصة باليوريا:

1. تفاعل هيبوبروميت الصوديوم. عند إضافة هيبوبروميت الصوديوم (الذي يحضر بإضافة ماء البروم إلى محلول هيدروكسيد الصوديوم) إلى محلول اليوريا، يلاحظ حدوث فوران شديد نتيجة تصاعد غاز CO_2، N_2.

$$H_2NCONH_2 + 3NaOBR \longrightarrow 3NaBr + 2H_2O + CO_2 + N_2$$

2. تكون اليوريا أملاحاً مع محلول مركز من حامض الأوكساليك أو حامض النتريك المركز، وذلك نتيجة لقاعدية اليوريا الخفيفة اليوريا الخفيفة، فعند إضافة بضع قطرات من حامض النتريك المركز أو محلول مركز من حامض الأوكساليك إلى محلول مركز من اليوريا تنفصل أملاح اليوريا على هيئة راسب أبيض متبلور.

تحضير مشتقات الأميدات: أهم المشتقات المعروفة هي أميدات N–أكزانثايل وتحضر بتفاعل الأميد مع الأكزانثدرول في وجود حمض الخليك، وفي هذه التجربة يوضع 0.4 gm أكزانثدرول في دورق صغير، يضاف إليه 5 ml حامض خليك ثلجي، يرشح من أية شوائب ثم يضاف 0.4 gm أميد ويسخن الخليط مدة 10–45 دقيقة ويبرد بعد ذلك، يرشح الناتج ويبلور من الإيثانول والماء.

RCONH$_2$ + [H OH xanthydrol] $\xrightarrow{CH_3COOH}$ [H NHCOR xanthyl amide]

الأيميدات Imides:

تنتج الأيميدات من تسخين أميدات الأحماض ثنائية الكربوكسيل، ويتصاعد غاز النشادر منها. ولمجموعة الإيميد تأثير حمضي.

فيثاليميد

Phthalimide

صكسينميد

Succinimide

1. عند تسخينها مع الجير الصودي تعطي نشادر.
2. تتحلل بسهولة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم وتعطي أمونيا والملح الصوديومي للحمض كما هو في الأميدات.
3. تعطي الصكسينميد والفثاليميد إختبار الفلورسين مع الريزوسينول، كما يعطي الفثاليميد اختبار الفثالين مع الفينول.
4. يختزل الصكسينميد إلى البيرول بواسطة مسحوق الزنك كما يأتي: يسخن الصكسينميد في أنبوبة جافة ونظيفة مع مسحوق الزنك تسخيناً شديداً، فيتكون البيرول الذي يكشف عنه بعود خشبي من الكبريت مرطب بحامض الهيدروكلوريك المركز عند فوهة الأنبوبة، فيتلون العود باللون الأحمر.

النتريلات Nitriles:

CH_3COCN

أسيتونيتريل

Acetonitrile

بنزونتريل

Benzonitrile

1) تتميه هذه المركبات إلى الأحماض المقابلة في الوسط الحامضي أو القاعدي مع التسخين.

$$R\text{-}CN \xrightarrow[\bar{o}H]{H_2O} R\text{-}CO\bar{O} + NH_3$$

- التميه الحامضي: في دورق صغير سعة 25 ml يوضع حوالي 4 ml حامض فوسفوريك (85%) و1 ml حامض كبريتيك (75٪) و0.4 gm من النتريل. يثبت مكثف على الدورق ويغلى الخليط مدة ساعة ثم يبرد بعد ذلك ويصب في كأس يحتوي على ثلج مجروش، فإذا كان الحامض أروماتياً يتكون راسب، لتنقيته من الشوائب (الأميد المقابل) يعامل بمحلول قاعدي ثم يعاد ترسيبه بحامض هيدروكلوريك أما إذا لم يتكون راسب بعد التحليل فالحامض أليفاتي ويستخلص بثلاث كميات من الإيثر، يجمع المستخلص ثم يبخر من الإيثر ليتبقى الحامض.

- التميه القاعدي: يوضع 2 gm هيدروكسيد البوتاسيوم في دورق صغير 25 ml كذلك يوضع 4 mg جليسرول أو جليكول الإيثلين و0.5 gm نيتريل، يثبت مكثف على الدورق ويسخن الخليط حتى الغليان مدة ساعة، يبرد الخليط ثم يضاف 5 ml ماء مع التقليب، يستخلص الخليط بكمية مناسبة من الإيثر، ثم تؤخذ الطبقة المائية وتحمض بحامض الهيدروكلوريك (6 مولار) ثم تكمل التجربة كما سبق لتحديد الحامض أروماتي أم أليفاتي.

2) تميه النتريل إلى الأميد المقابل: تتميه النتريلات جزيئاً إلى الأميدات المقابلة عند تسخينها مع حامض كبريتيك مركز.

$$RCN + H_2O \xrightarrow{H^+} RCONH_2$$

ويتم ذلك بإذابة 1gm نيتريل في 1ml حامض كبريتيك مركز، يسخن المحلول على حمام بخار مدة 15–10 دقيقة ثم يبرد ويصب بعد ذلك في كأس مع التقليب،

يرشح الراسب ويغسل بكمية من محلول كربونات لإزالة أي شوائب من الحامض المقابل.

الأمينات Amines :

مشتقات هيدروكربونية للنشادر بإستبدال ذرة هيدروجين واحدة بمجموعة ألكيل أو أريل ليكون الناتج أميناً أولياً وإذا استبدلت ذرتين هيدروجين بمجموعتين يكون الناتج أميناً ثانوياً أما إذا استبدلت ثلاث ذرات هيدروجين بثلاث مجموعات كان الناتج أميناً ثالثياً.

أنيلين
Aniline

أورثو- تولودين
o-Toludine

ميتا – تولودين
m-Toludine

بارا – تولودين
p-Toludine

ألفا–نفثيل أمين
α-Naphthylamine

بيتا–نفثيل امين
β-Naphthylamine

$N(CH_3)$

ثنائي ميثيل انيلين
Dimethylamine

بپرايدين
Pipridine

$(CH_3CH_2)_3N$

ثلاثي ايثيل أمين
Triethylamine

1. اختبار هانزبرج: وهو اختبار مميز للأمينات الأولية عن الثانوية والثالثية. حيث يتم التفاعل في وسط قلوي ويضاف $ArSO_2Cl$ إلى الأمين، فيكون الأمين الأولي (أليفاتي أو أروماتي) الأميد المقابل، ويكون هذا قابلاً للذوبان في الوسط القلوي.

$$RNH_2 + ArSO_2Cl \xrightarrow{\bar{O}H} RNHSO_2Ar \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{مركب ذائب}}{RN\overset{+}{Na}SO_2Ar}$$

$$R_2NH + ArSO_2Cl \xrightarrow{\bar{O}H} \underset{\text{مركب غير ذائب}}{R_2NSO_2Ar}$$

$$R_3N + ArSO_2Cl \not\longrightarrow$$

ويلاحظ أن الأمين الثانوي يتفاعل ويكون مركباً غير قابل للذوبان في الوسط القلوي، بينما الأمين الثالثي لا يتفاعل أصلاً مع $ArSO_2CL$ وتجرى التجربة على النحو التالي:

يوضع 2 ml من الأمين (إن كان سائلاً) أو 0.25 gm إذا كان صلباً في أنبوبة اختبار، يضاف 15 ml من هيدروكسيد الصوديوم (10%)، 2 ml من كلوريد سلفونيل البنزين، ترج الأنبوبة جيداً ويلاحظ ما يحدث. تسخن الأنبوبة بلطف إذا لزم الأمر (دون غليان) حتى تختفي رائحة كلوريد سلفونيل البنزين مع الاحتفاظ بقلوية وسط التفاعل، وإن قل الرقم الهيدروجيني يضاف محلول هيدروكسيد الصوديوم. تبرد الأنبوبة فيلاحظ تكوين مادة صلبة أو انفصال سائل (في الحالة الأخيرة تفصل الطبقتان ويحتفظ بالطبقة السفلى) يختبر ذوبان الناتج في حامض الهدروكلوريك (10%) فإذا ذاب دل ذلك على وجود أمين ثالثي، وإذا لم يذب كان الأمين ثانوياً أما إذا تكون راسب عند تحميض المحلول حتى رقم هيدروجيني =4 دل على وجود أمين أولي.

2. مفعول حامض النيتروز: هذا الاختبار مميز للأمينات الأروماتية عن الأليفاتية، فتكون أملاح الديازونيوم الأروماتية، وهذه ثابتة وتتفاعل مع الفينولات (بيتا – نفثول) لتعطي مركبات ذات لون مميز. أما أملاح الديازونيوم الأليفاتية فلا تزدوج مع الفينولات ولا تعطي ألواناً مميزة.

$$Ar_2NH_2 \xrightarrow[HCl]{NaNO_2} ArN=NCl \xrightarrow{\text{(2-naphthol)}} \text{(1-azo-2-naphthol: } N=NCl,\ OH)$$

(مركب ملون)

وتتفاعل الأمينات الأليفاتية مع حمض النيتروز الذي يعطي $[NO]^+$ كالتالي:

$$H^+ + \bar{N}O_2 + HNO_2 \rightleftharpoons \overset{+}{N}O + H_2O$$

$$\overset{+}{N}O + (H_3C)_2CHNH_2 + \bar{Cl} \xrightarrow{H_2O} (H_3C)_2CH\overset{+}{N}\equiv N\bar{Cl} \longrightarrow (H_3C)_2CHOH + CH_3CH=CH_2$$

ملح ديازونيوم (غير ذائب)

$$R_2NH + \overset{+}{N}=O \longrightarrow R_2\overset{+}{N}(H)-N=O \xrightarrow{H^+} R_2N-N=O$$

مركب N–نيتروز (أصفر فاقع)

$$R_3N + N^+=O \longrightarrow R_3N^+-N=O \longrightarrow R_2N-N=O + ROH$$

أما الأمينات المختلطة (ذات شق اروماتي وآخر أليفاتي) فيكون تفاعلها على النحو التالي:

$$ArNHR \xrightarrow[HCl]{NaNO_2} Ar-N(R)-NO$$

N– نيتروزو أمين

$$ArNR_3 \xrightarrow[HCl]{NaNO_2} ON-Ar-NR_2 + H_2$$

بارا -N- نيتروزو أمين

كما أن هناك بعض المركبات، مثل: الأميدات والثيوكحولات والكيتونات تعطي نتائج مشابهة (نيتروزو)؛ ولذا يجب التأكد من مجموعة الأمينو في المركب قبل إجراء الاختبار مع حمض النيتروز.

3. اختبار الكربايل أمين (اختبار هوفمان Hofman's Test): تعطي الأمينات الأولية الأليفاتية والأروماتية هذا الاختبار.

$$RNH_2 + CHCl_3 \ 3\,KOH\,(alq.) \longrightarrow R\text{-}N=C=O + 3\,KCl + 3\,H_2O$$

مركب الأيسو سيانيد (كربايل أمين)

ويجرى الاختبار على النحو التالي (مع الاحتراس من أبخرة الأيسو سيانيد فهي سامة) تضاف قطرة من الكلوروفورم إلى قليل من الأمين، يضاف 2 ml من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم أو هيدروكسيد الصوديوم الكحولي، يسخن الخليط تسخيناً هيناً في دولاب سحب الغازات حيث تلاحظ رائحة الكوبيلامين الكريهة، وفي حال ظهور هذه الرائحة يكسر الكربيلامين بعد التبريد بإضافة زيادة من حامض الهيدروكلوريك المركز، وبذلك يتحول الأيزوسيانيد إلى أمين.

4. تفاعل الأمين مع كلوريد الأسيتيل أو انهدريد حمض الخليك: يخلط الأمين مع خمسة أمثال حجمه تقريباً من مزيج من جزأين متساويين من حمض الخليك الثلجي وانهدريد حمض الخليك، يسخن المخلوط لعدة دقائق قليلة ثم يضاف الناتج إلى ثلج مجروش، ويلاحظ تكون راسب أبيض من مشتق الأسيتيل. الأستلة مهمة جداً للتفريق بين الأمينات التي لها ثوابت فيزيائية متقاربة كما في حالة الأورثو والميتا–تولودين (درجة غليانهما 198°، 203°م على التوالي) بينما الفرق بين درجتي انصهار مشتقيهما الأسيتيلي حوالي 60°م. وتستثنى الأمينات الثالثية التي لا تعطي هذا الاختبار (قارن مع اختبار هنزبرج السابق (ص 162).

$$C_6H_5NH_2 + CH_3COCl \longrightarrow C_6H_5NHCOCH_3$$

5. التفاعل مع كلوريد البنزويل: يضاف 10 ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى 0.5 gm من الأمين في دورق مخروطي ذي غطاء، يضاف 1 ml كلوريد بنزويل على دفعتين مع الرج بعد كل مرة ثم يستمر في الرج مدة 5 دقائق حتى يترسب المشتق البنزويلي الذي يرشح ويبلور من الكحول وتعين درجة الانصهار. تستثنى الأمينات الثالثية التي لا تعطي هذا الاختبار.

6. تكوين البكرات: (يجب الاحتراس من حامض البكريك فهو مادة متفجرة إذا شحنت بسرعة أو تعرضت لضغط عال) تكون الأمينات الثالثية البكرات عند إذابة 0.5 ml من الأمين في الأسيتون ثم يضاف 2 ml من محلول حمض البكريك في الأسيتون، يرج جيداً حيث يلاحظ ترسب مشتق متبلور أصفر اللون (بكرات الأمين) يرشح وتعاد بلورته من الكحول وتعين درجة انصهاره.

$$\text{(OH)}(O_2N)_3C_6H_2 + R_3N \longrightarrow \text{(}\bar{O}\text{)}(O_2N)_3C_6H_2 \quad H\overset{+}{N}R$$

حمض بكريك

أملاح الأمينات الأولية:

ومنها هيدروكلوريد الأنيلين، كبريتات الأنيلين، هيدروكلوريد النفثيل أمين، وكبريتات النفثيل أمين وكلها أملاح لقواعد ضعيفة وأحماض قوية، ولذلك يكون تأثيرها حمضياً ملحوظاً (تعطي اختبار الحموضة). الأملاح المشتقة من الأنيلين وقرائنه سهلة الذوبان في الماء عند درجة حرارة الغرفة، بينما أملاح النفثيل أمين تكون شحيحة الذوبان وتزداد نسبة ذوبانها بالتسخين. جميع هذه الأملاح تتحلل بمحلول كربونات الصوديوم مع حدوث فوران وتصاعد غاز CO_2 وانفصال القاعدة الأروماتية، وللكشف عن هذه الأملاح يجب الكشف عن الشق الحامضي والقاعدي.

تفاعلات الشق الحامضي: إذا كان الحامض معدنياً يكشف عليه كما في حالة التحليل الكيفي للمركبات غير العضوية، ففي حالة الهيدروكلوريد يذاب الملح في ماء مقطر ثم يضاف إليه حمض نيتريك مخفف ومحلول نترات الفضة، فيلاحظ تكون راسب أبيض (يتغير لونه بتعرضه للضوء، يذوب في NH_4OH، أما في حالة الكبريتات فتذوب في الماء ويكشف عنها بمحلول كلوريد الباريوم، إذا كان الحامض عضوياً كما في حالة خلات الأنيلين يجب غلي الملح مع حمض الكبريتيك المخفف، ويقطر حمض الخليك الناتج ويكشف عليه في ناتج التقطير.

تفاعلات الشق القاعدي: يذاب الملح في الماء وتزداد حامضيته بإضافة حمض هيدروكلوريك أو كبريتيك مخفف ثم يعامل بمحلول نتريت صوديوم، ثم يحدد الأمين الناتج ما إذا كان أولياً أو ثانوياً أو ثالثياً (تفاعل حمض النيتروز ص 160)

الانيليدات Anilides :

وتنتج الأنيليدات من تفاعل كلوريد الآسيل مع الأنيلين، ومنها الأسيتانيلايد والبنزانيليد.

$C_6H_5NHCOC_6H_5$ — بنزانيلايد **Benzanilide**

$C_6H_5NHCOCH_3$ — أستانيلايد **Acetanilide**

1. تعطي رائحة الأنيلين عند تسخينها مع الجير الصودي أو هيدروكسيد الصوديوم (30%)

2. التحلل المائي: تتحلل الأنيليدات تحللاً مائياً باستعمال محلول هيدروكسيد الصوديوم أو حمض الكبريتيك، ويكون ناتج التحلل أفضل باستعمال 70% حمض الكبريتيك في الماء (30 gm من حمض الكبيرتيك المركز مع 30 gm حجم ماء).

يخلط حوالي 1 ml من الأنيلين مع 10 ml 70٪ حمض كبريتيك في دورق مستدير القاع ويسخن هينا تحت مكثف مدة 30–20 دقيقة، فيتكون ملح الأمين (الكبريتات) والحمض (حمض الخليك في حالة الأسيتانيليد وحمض البنزويك في حالة البنزانيليد)، يبرد الناتج ويلاحظ تكون راسب أبيض في حالة البنزانيليد (حمض البنزويك)، يرشح ويغسل بالماء ويكشف عنه كما يكشف عن الأنيلين الذائب في حمض الكبريتيك (في الرشيح في حالة البنزانيليد وفي باقي التقطير في حالة الأسيتانيليد) بالدستزة ثم بالازدواج مع محلول قلوي من الفينول، يمكن فصل الأمين من المحلول باستعمال 30% هيدروكسيد صوديوم.

مركبات النيترو:

تحتوي هذه المركبات على مجموعة النيترو (NO_2) وتوجد في كثير من المركبات العضوية المختلفة منها النيتروهيدروكربونات، النيتروفينولات والنيتروأمينات

NO_2 (benzene ring)	HO, NO_2 (benzene ring)	NH_2, NO_2 (benzene ring)
نيتروبنزين	ميتا- نيتروفينول	بارا – نيترو انيلين
Nitroaniline	m-Nitrophenol	m - Nitrobenzene

ولا يوجد اختبار مباشر للكشف عن مجموعة النيترو ولكن يجب تحويلها إلى مجموعة أمينو باختزالها ثم الكشف عن الأمين الناتج.

اختزال مجموعة النيترو: تضاف بضع قطرات من القصدير المحبب إلى حوالي 1gm من مركب النيترو في وجود حوالي 5 ml من حمض الهيدروكلوريك المركز، يسخن المخلوط هيناً مدة دقائق قليلة مع الرج، ينتهي الاختزال بتكوين محلول متجانس ثم يتبع التالي على ناتج الاختزال:

يجرى اختبار الدستزة والازدواج كما في الأمينات الأولية، في حالة نيترو أنيلين يقسم محلول الدستزة على جزأين يزدوج الأول مع الفينول ويلاحظ اللون، أما الجزء الثاني فيسخن مع كحول إيثيلي حتى الغليان حيث تنتزع مجموعة الأمينو وينتج نيتروبنزين ذو الرائحة المميزة، أما ميتا- ثنائي نيتروبنزين فيعطي بعد اختزاله ودستزته ثم ازدواجه ذاتياً بحمض النيتروز.

$$H_2N-C_6H_3(NH_2)-N=N-C_6H_3(NH_2)-N=N-C_6H_3(NH_2)-NH_2$$

صبغة بني بسمارك

الأحماض الامينية:

الأحماض الأمينية هي عبارة عن أحماض كربوكسيلية تحتوي على مجموعة أمين واحدة أو أكثر. وقد تكون أحماضاً أروماتية مثل الآنين، أو أليفاتية مثل– ألفا–الآنين.

CH_2CH_2COOH (NH₂ على C-1)	$CH_3CHCOOH$ (NH₂)	$p-NH_2C_6H_4COOH$	$o-NH_2C_6H_4COOH$	$C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOH$
الآنين	بيتا - الآنين	بارا–أمينو بنزويك	انثرانيليك	فينيل الآنين
Alanine	β-Alanine	p-Aminobenzoic acid	Anthranilic acid	Phenyl alanine

والمتعارف عليه أن اسم الأحماض الأمينية يطلق عادة على الأحماض ألفا- أمينية (حيث تكون مجموعة الأمين على ذرة الكربون المجاورة لمجموعة

الكربوكسيل) وهي الأكثر أهمية؛ لأنها الوحدة المكونة للبروتينات التي تتكون منها خلايا الكائن الحي.

1. اختبار النهيدرين. تعطي الأحماض الأمينية لوناً مميزاً عند تفاعلها مع النهيدرين، حيث تتأكسد هذه الأحماض إلى ألدهيد يقل عن الحمض بذرة كربون واحدة ونشادر، الأخير يتفاعل مع جزيئين ننهيدرين كما في المعادلات.

ننهيدرين + H_2O ⇌ النهيدرين المائي

النهيدرين المائي + $H_2NCHCOOH$ (R) → هيدريندانتين + $RCHO + CO_2 + NH_3$

هيدريندانتين + NH_3 + النهيدرين المائي → ... $\xrightarrow{\bar{O}H}$ لون أحمر قرمزي

2. تتفاعل الأحماض الأمينية مع حمض النتروز وتعطي الأحماض الهيدروكسيلية المقابلة ويتصاعد النتروجين، وتجرى التجربة كما في الأمينات التي تعطي كحول ونتروجين.

3. يتكون لون أزرق غامق عند إضافة محلول كبريتات النحاس إلى محلول مائي للحمض الأميني.

$$R\text{-}CH(NH_2)COOH \xrightarrow{\bar{O}H}$$ (معقد النحاس مع الحمض الأميني)

تجمعات [C, H, S (N, O)]

يوجد الكبريت في كثير من المركبات العضوية على هيئة أحماض سلفونية، الثيولات والثيوفينولات والسلفوناميدات الأولية، أو تكون في شكل مركبات متعادلة مثل الكبريتيدات (الثيوإيثر) أو ثنائي الكبريتيدات أو السلفوكسيدات.

أحماض سلفونية Sulfonic acid:

أحماض قوية تذوب في الماء والمذيبات القطبية الأخرى.

حمض بارا- تولوين سلفونيك
p-Toulene sulphonic acid

حمض بنزين سلفونيك
Benzene sulphonic acid

1. تحضير أملاح S - ثيورونيوم: يذاب 1 gm من سلفونات أريل الصوديوم في كمية من الماء (يمكن التدفئة إذا لزم)، من جهة أخرى يحضر محلول مركز من S-benzyl thiouroniun chloride (1 gm) في 50 ml. يمزج المحلولين مع الرج الجيد، يبرد المخلوط في حمام ماء وثلج، إذا لم يتكون راسب خلال بضع دقائق، يحك

جدار الأنبوبة الداخلي بساق زجاجية، يجمع الناتج في قمع ترشيح ويغسل الراسب بماء بارد.

$$\left[C_6H_5\text{-}CHSC\begin{smallmatrix} \overset{+}{N}H_2 \\ NH \end{smallmatrix} \right]^- Cl + R\bar{S}O_3\overset{+}{N}a \longrightarrow C_6H_5\text{-}CHSC\begin{smallmatrix} \overset{+}{N}H_2 \\ NH \end{smallmatrix}\ {}^{-}RSO_3 + NaCl$$

2. تحضير السلفوناميدات Sulfonamides: يخلط 1 gm من حامض السلفونيك أو 1.2 gm من ملح الحمض اللامائي مع 2.5 gm من خامس كلوريد الفوسفور، يسخن المخلوط باستخدام مكثف على حمام زيت عند 150°م مدة 30 دقيقة، يبرد المخلوط ويضاف 2 ml من البنزين الجاف ثم يدفأ على حمام بخاري (في دولاب ساحب للغازات) مع التقليب ثم يرشح، يضاف البنزين ببطء مع التقليب إلى محلول مركز من الأمونيا (10 ml)، فإذا ترسب السلفوناميد يفصل بالترشيح وإلا يبخر البنزين على حمام بخاري ثم يغسل الراسب بقليل من الماء البارد، ويبلور الناتج من الماء أو مخلوط من الماء والإيثانول.

السلفوناميدات Sulfonamides:

التحلل: يكشف عن السلفوناميد بتحلله بواسطة 80٪ حمض الكبريتيك. حيث يخلط 2 gm من السلفوناميد مع 3.5 ml من حمض الكبريتيك 80٪ في أنبوبة اختبار ويسخن المخلوط مع التقليب بين 155–165°م وخلال خمس دقائق تتحول المادة الصلبة على سائل. يبرد بعد ذلك، يصب في ماء بارد (25–30 ml) يعامل الناتج بحلول 20٪ هيدروكسيد صوديوم لجعله قلوياً وتحرير الأمين، ثم يحصل على الأمين بالتقطير، يعامل ناتج التقطير بالإيثر وتفصل طبقة الإيثر وتجفف بكربونات البوتاسيوم اللامائية.

الثيولات Thiols:

1. ألكيلات أو أريلات 2، 4–ثنائي فنل الكبريتيد.

$$RSNa + Cl-C_6H_3(NO_2)_2 \longrightarrow SR-C_6H_3(NO_2)_2 + NaCl$$

يذاب 0.5 gm من الثيول في 10–15 ml ويمكن التدفئة، يضاف 2 ml من محلول هيدروكسيد صوديوم 10%، يخلط المحلول الناتج بمحلول 1 gm من 1–كلورو 2، 4–ثنائي نيتروبنزين في 5 ml من الإيثانول ثم يسخن الخليط تحت مكثف مدة 10 دقائق على حمام مائي ثم يرشح المحلول وهو ساخن ويترك ليبرد وترشح البلورات بعد تكوينها وتبلور من الإيثانول.

الكبريتيدات (الثيوايثرات) Sulfides (Thioethers):

تميز هذه المركبات رائحتها غير المستساغة.

1. الأكسدة: تتأكسد هذه المركبات إلى السلفوكسيدات عند تفاعلها مع فوق أكسيد الهيدروجين أو ميتا–أيودات الصوديوم، وتكون السلفونات مع حمض النتريك أو محلول برمنجنات البوتاسيوم في حمض الخليك الثلجي.

$$R_2S \xrightarrow{H_2O_2} R_2S\rightarrow O \xrightarrow{KMnO_4} R_2S(\rightarrow O)_2$$

يقلب 2.5 gm من ميتا–برأيودات الصوديوم في 50 ml من مخلوط ماء–إيثانول (1:1) عند صفر درجة مئوية، يضاف 2.3 gm من الكبريتيد على دفعات مع استمرار التقليب عند الدرجة نفسها عدة ساعات (حوالي 12 ساعة)، يلاحظ ترسب أيودات الصوديوم، يستخلص مخلوط التفاعل بواسطة 20 ml كلوروفورم ثلاث مرات،

يجمع المستخلص ويجفف بواسطة كبريتات ماغنسيوم ويبخر المذيب، يبلور الناتج من الإيثانول.

–لتحويل الكبريتيد إلى السلفون.

يذاب 0.34 gm من الكبريتيد في 10 ml حمض الخليك، يدفأ إلى 50 ° م مدة 20 دقيقة، يمرر تيار من ثاني أكسيد الكبريت من زيادة برمنجنات البوتاسيوم، يضاف ثلج مجروش فيترسب السلفون الذي يرشح ثم يجفف ويبلور بالكحول حيث تتكون بلورات صفراء.

ثنائي الكبريتيدات Disulfides :

هذه المواد سائلة أو صلبة ذات درجات منخفضة ولها رائحة غير مستساغة، خاصة إذا كانت سائلة، تختزل بواسطة Zn والأحماض المخففة إلى الثيول المقابل.

$$\underset{\text{ثنائي الكبريتيد}}{R\text{-}S\text{-}S\text{-}R} + 2[\overset{+}{H}] \longrightarrow \underset{\text{ثيول}}{2\,RSH}$$

السلفوكسيدات Sulfoxides :

تكون عادة مواد صلبة ذات درجات انصهار منخفضة وتؤكسد بواسطة محلول برمنجنات بوتاسيوم في حمض الخليك الثلجي إلى السلفونات المقابلة، وتختزل إلى الكبريتيد المقابل بغليها مع الزنك أو القصدير في حمض الهيدروكلوريك.

السلفونات Sulfones :

وهي مواد صلبة بلورية ثابتة اتجاه معظم الكواشف المؤكسدة والمختزلة.

أيزوثيوسيانات Isothiocyanates:

مواد مهيجة ذات درجات انصهار منخفضة أو تكون زيتية، تتحلل في وجود الأحماض مثل الهيدروكلوريك المركز إلى الأمين الأولي وكبريتيد الهيدروجين.

$$RNCS + HCl \longrightarrow R\overset{+}{N}H_3\overset{-}{Cl} + CO_2 + H_2O$$

وتتفاعل مع الأمونيات لتكون مشتقات ثيويوريا المستبدلة.

$$R\text{-}NCS + R\text{-}NH_2 \longrightarrow RNHCSNHR$$

تجمعات [C, H, X (N, S, O)]:

مركبات الهالوجين المتأينة:

تحوي هذه المركبات على هالوجين متاين وتذوب في الماء، يمكن أن تحتوي بعض هاليدات الآسيل تحتوي على مجاميع قطبية مثل: COOH -، OH-، وتعطي هذه المركبات راسب هاليد الفضة حال إضافة محلول نترات الفضة المائي.

هاليدات الآسيل والسلفونيل وايثرات – ألفا – هالوجين:

تعطي هذه المركبات راسب هاليد الفضة بصورة سريعة.

كلوريدات وبروميدات الألكيل أو مركبات أروماتية:

تحتوي على هاليد في السلسلة الجانبية. وهذه المركبات لا تعطي راسباً مع نترات الفضة حتى بالتسخين.

المركبات الأروماتية التي تتصل بها ذرة الهالوجين مباشرة.

هذه المركبات لا تعطي راسباً مع نترات الفضة حتى بالتسخين، حيث لا يسهل تأين ذرة الهالوجين؛ ولذا لا تعطي راسباً مع هذا الكاشف إلا إذا صهرت مع Na في اختبار لاسان المعروف.

تقرير عملي (4)

الكشف عن المجموعات الوظيفية في بعض العناصر العضوية المختزلة.

تمرين (1):

صنف المركبات الكيميائية (أ،ب،ج) التي أمامك في المعمل إلى تجمعاتها حسب نوع العناصر التي تحتويها وأجرِ التجارب المؤكدة لها وسجل المشاهدة والاستنتاج.

تمرين (2):

أجر التجربة التي تميز بين كل مجموعتين من الآتي:

المجموعة أ/ المجموعة ب	التجربة المميزة بين مجموعتين	المشاهدة	الاستنتاج
كحول بروبيلي كحول أيزوبروبيل			
ألفا- نافثول بيتا- نافثول			
أسيتالدهيدات أسيتون			
حمض الأوكساليك حض الساليساليك			
سكروز نشا			
جلوكوز فركتوز			
بنزوات أمونيوم يوريا			

الفصل الخامس

إستراتيجية التعرف على المركبات العضوية وتحضير بعض مشتقاتها

- تعيين الصفات الطبيعية.
- مخطط الكشف عن التجمعات C, H, O.
- كيفية كتابة تقرير عن مركب عضوي مجهول.



الفصل الخامس
إستراتيجية التعرف على المركبات العضوية وتحضير بعض مشتقاتها

التعرف على المركبات العضوية المجهولة علم وفن. فهو يحتاج إلى جمع معلومات عن طريق تسجيل الملاحظات للصفات الفيزيائية وإجراء التجارب والقياسات للمركب المجهول، بعد ذلك يلزم على الباحث أو الطالب تصنيف هذا المركب إلى مجموعات عضوية حسب هذه الملاحظات والمعلومات. ويمكن تحضير مشتقات لهذا المركب المجهول تكون لها درجات انصهار معروفة وذلك للتأكد من هوية هذا المركب المجهول. وفي البداية تجرى تجارب عامة تكوّن خلفية لا بأس بها حتى لا يتعرض الباحث بعد ذلك لأخطاء وعوائق يترتب عليها البعد عن الاتجاه الصحيح للبحث، وهذه التجارب هي:

1. تعيين الخواص الطبيعية مثل: الحالة، اللون، الرائحة.
2. تعين درجة انصهار المركب الصلب أو درجة غليان المركب السائل.
3. اختبار الاشتعال.
4. الإذابة.
5. اختبار النيترة.
6. الكشف عن خاصية عدم التشبع.
7. التحليل الوصفي للعناصر.
8. تشخيص المجاميع الوظيفية في المركب.

تعيين الصفات الطبيعية:

الحالة، اللون، الرائحة.

الحالة: يمكن أن تكون المادة العضوية المعطاة مادة صلبة أو سائلة. إذا كانت صلبة يجب فحصها ما إذا كانت متبلورة أو غير متبلورة. فإذا كانت متبلورة فهل بلوراتها ذات شكل منتظم معين أو إبرية أو على هيئة قشور أو منشورات...إلخ، وإن كان من الصعب تحديد شكلها في حالة المادة السائلة يجب أن يختبر امتزاج المادة بالماء من عدمه، فإذا لم تمتزج بالماء فالمادة نقية (ليست محلولاً) أما إذا امتزج السائل بالماء فهناك احتمالان أحدهما أن السائل عبارة عن محلول مائي للمادة العضوية، والثاني أن المادة العضوية نقية، يمكن التأكد من وجود الماء في المحلول باستعمال كبريتات النحاس اللامائية (حيث يتغير لون كبريتات النحاس على الأزرق في حالة وجود الماء).

اللون: يجب التفريق بين اللون الحقيقي للمادة واللون الناتج عن وجود شوائب بها. واللون الحقيقي يكون ناتجاً عن وجود بعض المجاميع المعروفة المسببة للون (chromophpre group) مثل مجموعة النيترو (NO_2)، والآزو (-N=N-) والنتروز (NO). أما المجاميع المساعدة للون مثل (OH) والأمين (NH) ومشتقاتها الإلكيلية، هذه المجاميع المساعدة ليس لها لون ولكنها تزيد اللون الموجود أصلاً في المركب، ممثلاً الأنيلين النقي عديم اللون ولكنه إذا احتوى شوائب فإنه يتخذ لوناً بنياً محمراً.

الرائحة: لبعض المركبات العضوية روائح خاصة مثل رائحة الفاكهة للاسترات، رائحة فينولية للفينولات أحادية الهيدروكسيل، وتكون هذه الرائحة ضعيفة في الفينولات عديدة الهيدروكسيل، رائحة نفاذة للأحماض والألدهيدات الأليفاتية الأولى، رائحة اللوز المر للبنز ألدهيد، رائحة اللبن لحمض اللاكتيك، رائحة السمك للأنيلين، رائحة ذات طعم حلو للكلوروفورم... إلخ.

تعيين درجة الانصهار أو الغليان للمركب: تسجل درجة انصهار المركب الصلب أو درجة غليان المركب السائل. وعندما تكون درجة الانصهار أعلى من 300°م فمن المحتمل أن تكون المادة عبارة عن ملح، ويمكن أن تتكسر المادة وتعطي لوناً معتماً قبل أن تنصهر في بعض الحالات خاصة في المواد ذات الوزن الجزيئي العالي، وتساعد درجة الغليان والانصهار للتعرف على المركب المجهول، وذلك بالرجوع إلى هذه الدرجات الموجودة في جداول الثوابت الفيزيائية.

اختبار الاشتعال: عند حرق جزء صغير من المادة العضوية على قطعة من الخزف يمكن ملاحظة الآتي:

1. إذا كانت المادة تحترق بلهب أزرق (غير مضيء) دل ذلك على أن التركب يحتوي على نسبة مئوية صغيرة من الكربون كما في حالة المركبات الأليفاتية.
2. إذا كانت المادة تحترق بلهب مضيء ومدخن دل ذلك على وجود نسبة عالية من الكربون، وفي هذه الحالة يكون المركب اليفاتي غير مشبع أو مادة أروماتية.

وإذا أعطت المادة رائحة السكر المحروق في أثناء الاحتراق تكون عديدة الهيدروكسيل.

بعد ذلك يلاحظ بقايا الاحتراق، فإذا لم تترك المادة أي أثر أو رماد توصف المادة بأنها مركب عضوي نقي (ليس به عناصر فلزية)، أما إذا تبقى رماد فيجب التأكد من أن الرماد المتكون ناتج من كربون لم يحترق بعد أو نتيجة لوجود فلز في المركب العضوي، للتفرقة بين هذين يبلل الرماد المتبقي بقطرة من حمض النيتريك المركز ثم يسخ ثانية، في حالة الكربون غير تام الاحتراق يتأكسد ويتحول إلى ثاني أكسيد الكربون ويتلاشى الرماد تماماً، أما إذا كان الرماد فلزياً فيصبح على هيئة مادة صلبة رمادية اللون، ويكشف عن هذه الفلزات الموجودة في هذا الرماد كما في التحليل الكيفي للمركبات غير العضوية. ويلاحظ أن

المركبات العضوية البسيطة التي تحتوي على فلز تعطي لوناً معيناً للهب بنزن نتيجة لوجود هذا الفلز فمثلاً يعطي الصوديوم لهباً ذا لون ذهبي، ويعطي الكالسيوم لوناً أحمر طوبياً وهكذا...

الإذابة: تذاب المادة أولاً في الماء، وبما أن الماء ذو خاصية قطبية فهو يذيب المركبات التي تحتوي على مجاميع قطبية، ومن ثم يختبر تأثير هذا المحلول على ورقة دوار الشمس فإذا كان التأثير حمضياً فيمكن أن تكون المجموعة الوظيفية كربوكسيلية أو أحماض سلفونية أو أملاح الأمينات أو الفينولات أو بعض مشتقات الأحماض الكربوكسيلية التي تتحلل مائياً كهاليدات الأحماض، الأنهيدريدات أو الإسترات. أما إذا كان للمحلول تأثير قاعدي على ورقة دوار الشمس فيمكن أن تكون أملاح لمعادن قلوية وشقها الحمضي ضعيف، أو أمينات أليفاتية أو أميدات... إلخ.

إذا كان تأثير المحلول متعادل على ورقة دوار الشمس فهناك الكثير من الطوائف العضوية المحتملة مثل: الكحولات، الألدهيدات، الكيتونات ذات الأوزان الجزيئية الصغيرة، إسترات الأحماض الأليفاتية، الأحماض الأمينية المتعادلة، السكريات والأملاح المتعادلة. ولما كانت بعض الشوائب قد تؤدي إلى أخطاء نتيجة للتأثير الحمضي أو القاعدي الذي تضيفه على المادة لذا فمن المفضل إجراء الذوبانية في قاعدة أو حمض، يستخدم في هذه الحالة محلول هيدروكسيد صوديوم (10%) الذي يذيب المركبات ذات التأثير الحمضي القوي والضعيف مثل الأحماض الكربوكسيلية والسلفونية وأملاح الأمينات (ويتم فحص هذه المجموعات بمحلول بيكربونات الصوديوم حيث تعطي فوران) وتذوب فيه كذلك الفينولات والثيوفينولات والألدهيدات الأروماتية والأميدات الثانوية والإيميدات والنتريلات وأملاح الأمونيوم (هنا يلاحظ رائحة الأمونيا)، أما في الحالة الثانية (الذوبان في الحمض) فيستخدم حمض هيدروكلوريك (5%) وفيه تذوب الأمينات (عدا العطرية

الثالثية) وتعطي أملاحاً والجدول الآتي يوضح تصنيف المركبات العضوية إلى سبع مجاميع حسب الذوبانية.

جدول (5 – 1): تصنيف المركبات العضوية حسب ذوبانيتها

المجموعة	المركبات
مجموعة (1) تذوب في الماء والإيثر	وهذه تشمل السلاسل الصغيرة من: 1. الكحولات. 2. الألدهيدات. 3. الكيتونات. 4. الأحماض. 5. الإسترات. 6. الفينولات. 7. الأمينات. 8. الأنهيدريدات. 9. النتريلات. 10. الفينولات عديدة الهيدروكسيل.
مجموعة (2) تذوب في الماء ولاتذوب في الإيثر.	1. الأحماض عديدة القاعدية والأحماض الهيدروكسيلية. 2. الجليكولات، الكحولات عديدة الهدروكسيل والألدهيدات والكيتونات عديدة الهيدروكسيل (السكريات). 3. بعض الأميدات والأحماض الأمينية وبعض مركبات عديدة الأمين والكحولات الأمينية. 4. أحماض السلفونك. 5. أحماض السلفنيك. 6. الأملاح.
مجموعة (3) تذوب في 5% من محلول NaOH	1. الأحماض. 2. الفينولات. 3. الإيميدات. 4. بعض مركبات النترو الأولية والثانوية والأكسيمات. 5. الثيولات والثيوفينولات.

	6. أحماض السلفونيك، أحماض السلفينيك وأحماض أمينوسلفونيك والسلفوناميد.
مجموعة (4) تذوب في HCl 5%	1. الأمينات الأولية. 2. الأمينات الأليفاتية والآريل ألكيل الثانوية. 3. الأمينات الاليفاتية وبعض الريل الكيل الثالثية. 4. الهيدرازينات.
مجموعة (5) لاتحتوي N أو S تذوب في SO_2H_4 مركز	1. الهيدروكربونات غير المشبعة. 2. بعض الهيروكربونات الأروماتية عديدة الألكيل. 3. الكحولات. 4. الألدهيدات. 5. الكيتونات. 6. الإسترات. 7. الانهيدريدات. 8. الإيثرات والأسيتال. 9. اللاكتونات. 10. هاليدات الآسيل.
مجموعة (6) لاتحتويN أو S لا تذوب فيSO_2H_4 مركز	1. الهيدروكربونات الأليفاتية المشبعة. 2. الألكانات الحلقية. 3. الهيدروكربونات الأروماتية. 4. مشتقات الهالوجين ل 2.1 و3. 5. الإيثرات ثنائية الآريل.
مجموعة (7) تحتوي N أو S ليست من (1) و(4)	1. مركبات النترو (الثالثية). 2. الأميدات ومشتقات الألدهيدات والكيتونات. 3. النتريلات. 4. الأمينات مستبدلة بمجموعات سالبة. 5. نواتج اختزال متوسطة للنترو والنتروز والآزو والهيدارزو. 6. السلفونات، وسلفوناميدات للأمينات الثانوية والسلفيدلت ومركبات الكبريت الأخرى.

اختبار النيترة: يجرى هذا الاختبار للتمييز بين المادة الأروماتية والأليفاتية. تتم هذه التجربة بخلط كميتين متساويتين من حمض النيتريك والكبريتيك المركزين مع ملاحظة إضافة حمض الكبريتيك إلى حمض النيتريك وليس العكس، يبرد المخلوط ويضاف بالتدريج إلى المادة على البارد ، إذا أعطت المادة بعد الإضافة راسباً أصفر أو لوناً أصفر أو قطرات زيتية صفراء فهذا – يدل على أن المادة أروماتية.

خاصية عدم التشبع: المقصود بعدم التشبع وجود روابط مزدوجة في المركب أو يحتوي على مجاميع وظيفية سهلة الأكسدة كالألدهيدات والكيتونات للكشف:

1. يذاب 0.2 gm من المادة الصلبة أو 2 ml من المادة السائلة في 2 ml من الماء أو الأسيتون ويضاف إليه قطرات من محلول KMn_4 (2%) مع الرج، يتلون المحلول بلون وردي باهت فإذا زال اللون بعد مدة ومع الرج فالنتيجة إيجابية أي أن المادة بها روابط ثنائية (كما في الفصل الرابع).

2. يذاب 0.2 gm من المادة الصلبة أو 2 ml من المادة السائلة في رابع كلوريد الكربون، يضاف إليه بعد ذلك محلول 2% محلول بروم في رابع كلوريد الكربون على قطرات حتى يظهر لون البروم ويرج، فإذا اختفى لون البرومين دل على أن النتيجة إيجابية (كما سبق في الفصل الرابع).

التحليل الوصفي للعناصر: وفيها يتم الكشف عن العناصر التي تحتويها المادة العضوية كما سبق في تجربة لاسان (الفصل الرابع) ومنعها تصنف المركبات إلى أربع تجمعات رئيسية وهي:

أ) تجمعات C, H , (O)

ب) تجمعات C , H , N , (O)

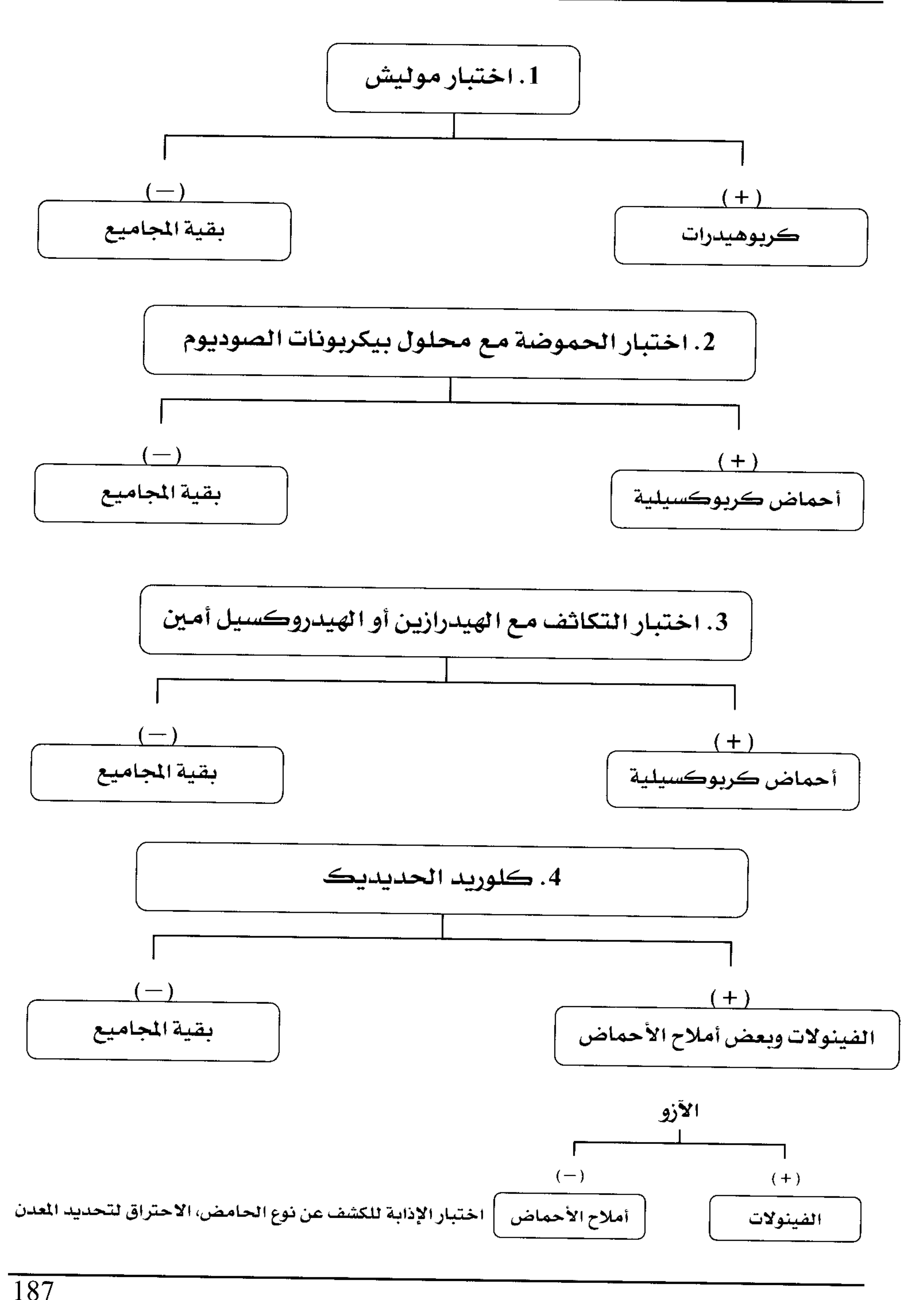
ج) تجمعات C , H , S (N , O)

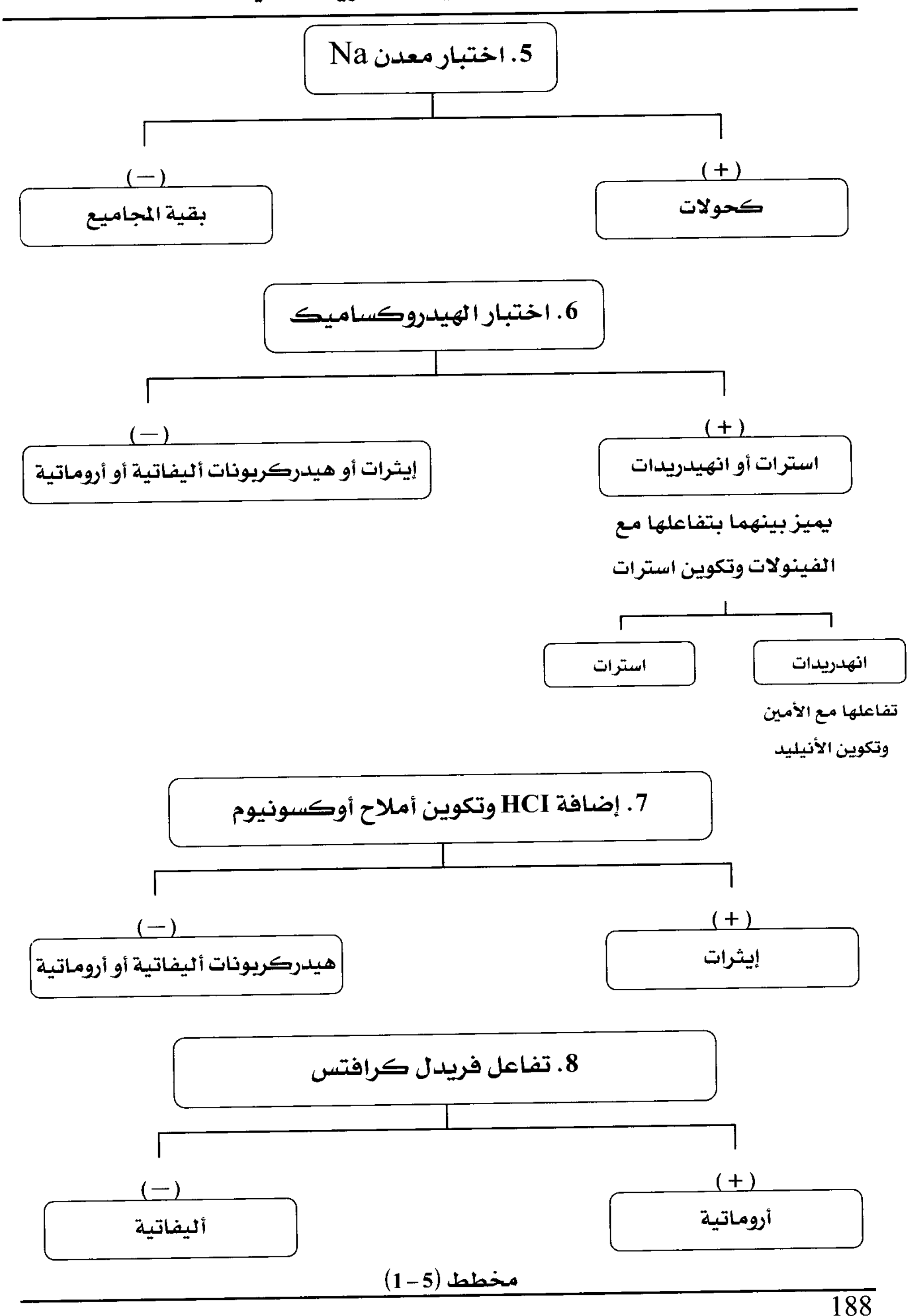
د) تجمعات C , H , X (N ,S ,O)

تشخيص المجاميع الوظيفية: قد تم سرد ذلك في الفصل السابق، وهذا مخطط مبسط للتجارب الرئيسة التي تحدد المجموعة الوظيفية مع ضرورة التأكد من التجارب المميزة التي سبق وصفها، كما يفضل تحضير مشتقات المركب وقياس درجة انصهاره.

مخطط الكشف عن تجمعات C, H, O:

تضم الهيدروكربونات الاليفاتية والهيدروكربونات الأروماتية والكحولات والفينولات الألدهيدات والكيتونات والأحماض الكربوكسيلية وأملاحها والإسترات والانهيدريدات والإيثرات والكربوهيدرات.

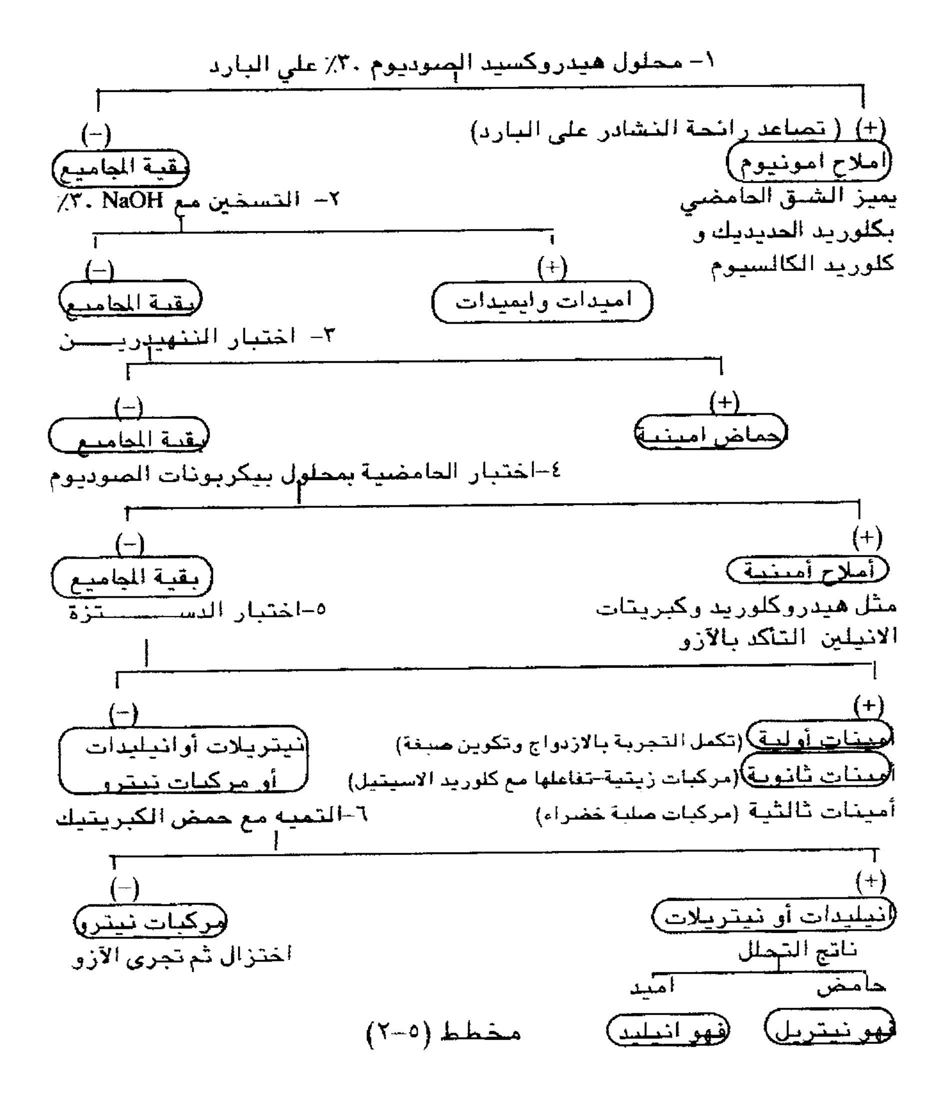

1. اختبار موليش
(+)
كربوهيدرات
(−)
بقية المجاميع
2. اختبار الحموضة مع محلول بيكربونات الصوديوم
(+)
أحماض كربوكسيلية
(−)
بقية المجاميع
3. اختبار التكاثف مع الهيدرازين أو الهيدروكسيل أمين
(+)
أحماض كربوكسيلية
(−)
بقية المجاميع
4. كلوريد الحديديك
(+)
الفينولات وبعض أملاح الأحماض
(−)
بقية المجاميع
الآزو
(+)
الفينولات
(−)
أملاح الأحماض
اختبار الإذابة للكشف عن نوع الحامض، الاحتراق لتحديد المعدن


5. اختبار معدن Na
(+)
كحولات
(—)
بقية المجاميع
6. اختبار الهيدروكساميك
(+)
استرات أو انهيدريدات
يميز بينهما بتفاعلها مع
الفينولات وتكوين استرات
انهدريدات
تفاعلها مع الأمين
وتكوين الأنيليد
استرات
(—)
إيثرات أو هيدركربونات أليفاتية أو أروماتية
7. إضافة HCl وتكوين أملاح أوكسونيوم
(+)
إيثرات
(—)
هيدركربونات أليفاتية أو أروماتية
8. تفاعل فريدل كرافتس
(+)
أروماتية
(—)
أليفاتية

مخطط (5 - 1)

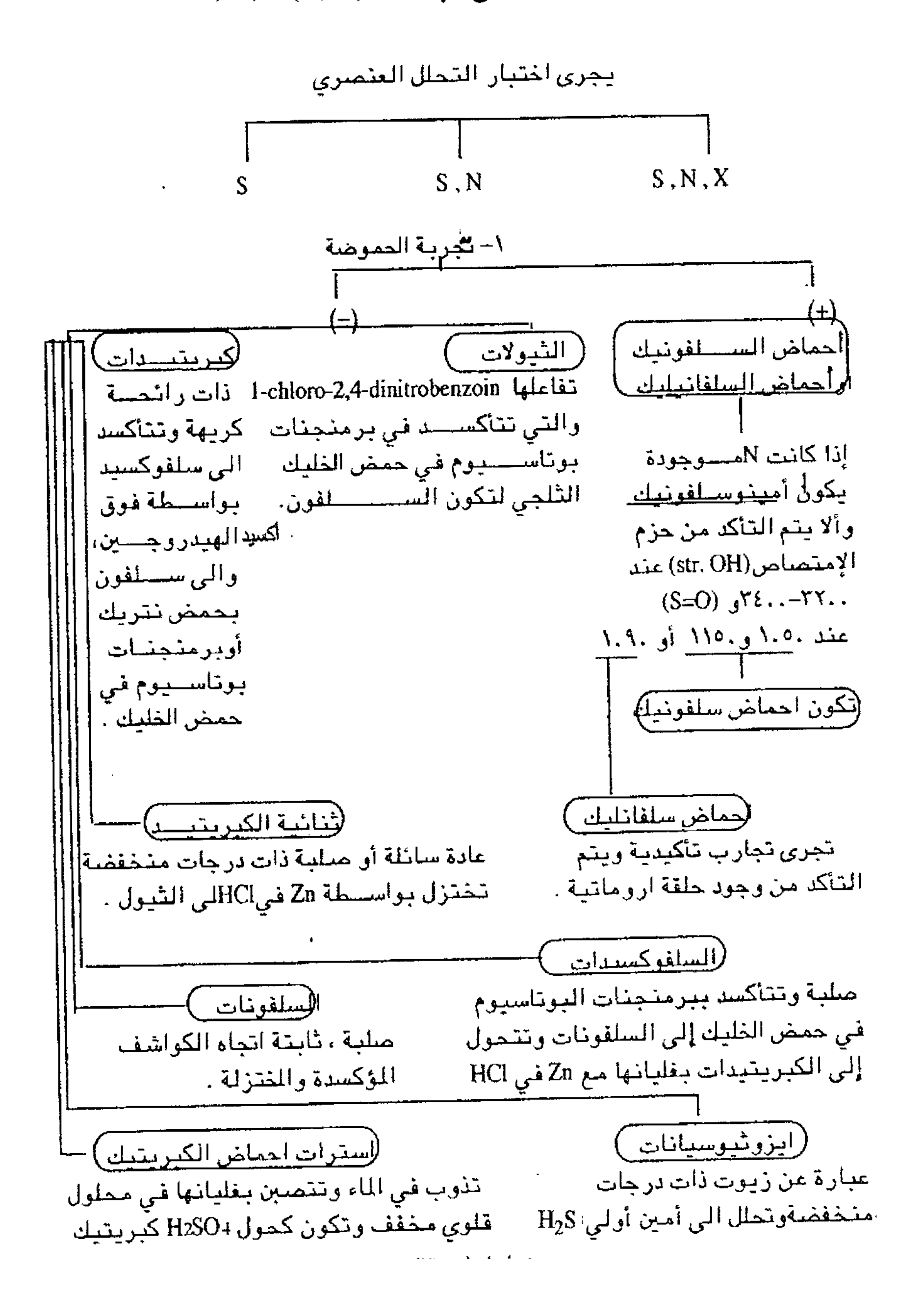
مخطط الكشف عن تجمعات C , H , N (O)

تضم أملاح الأمونيوم والاميدات والإيميدات والنتريلات والأحماض الأمينية والأمينات (الأولية الثانوية والثالثية) والأملاح الأمينية والأنيليدات ومركبات النيترو.



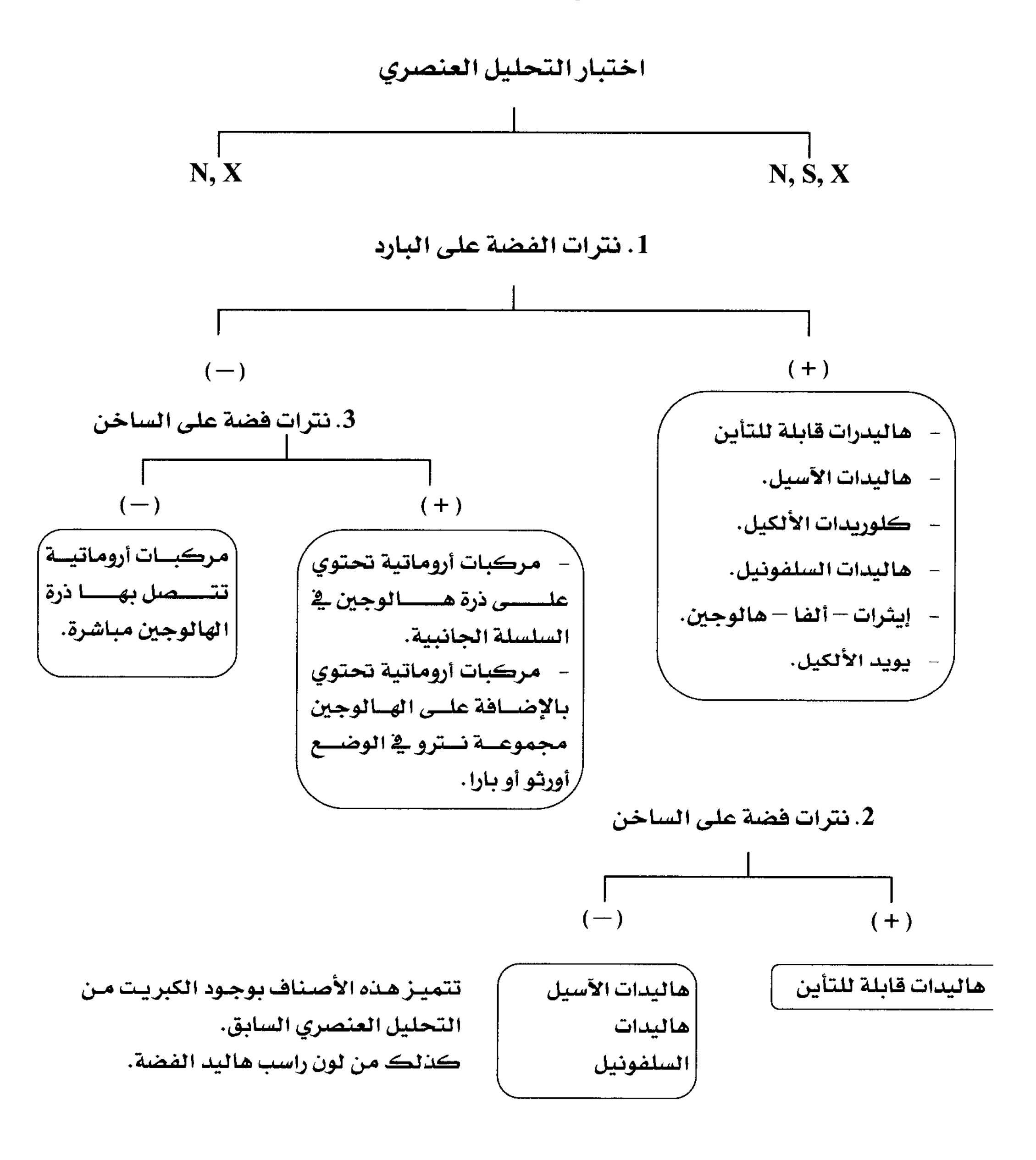
مخطط (٥-٢)

مخطط الكشف عن تجمعات C, H, S (N, O)



مخطط (5 – 3)

مخطط الكشف عن تجمعات C, H, X (N, S, O)



كيفية كتابة تقرير عن مركب عضوي مجهول:

أ) نسجل الخواص الطبيعية.

الحالة: صلبة (مسحوق أو متبلور)، سائلة (متحرك، زيتي لزج)... إلخ

اللون: يسجل اللون.

الرائحة: فينولية أو مستساغة أو نفاذة... إلخ.

الذوبان في الماء: تذوب، شحيحة الذوبان أو لا تذوب تماماً.

درجة الانصهار أو الغليان.

ب) تجربة الاشتعال والإذابة:

من تجربة الإذابة يحدد ما إذا كانت المادة معتدلة أو حمضية أو قاعدية بتأثيرها على ورقة دوار الشمس إذا كانت تذوب في الماء كما يختبر إذابتها في الإيثر، تحديد صنف المادة ما إذا كانت حامضية أو قاعدية حسب الجدول (5 – 1) وتجربة الاشتعال حيث يحدد احتواء المادة على معادن أو عدمه.

الاشتعال	الذوبان في الماء	الذوبان في الإيثر	الذوبان في NaOH 5%	الذوبان في HCl 5%	الذوبان في H2SO4
لا يحتوي على معدن	يذوب ويحمر ورقة دوار الشمس	يذوب	يذوب	يذوب	يذوب
يحتوي على معدن	يذوب ويزرق ورقة دوار الشمس	لا يذوب	لا يذوب	لا يذوب	لا يذوب

أي إن ما نستنتجه من هاتين التجربتين هو معرفة ما إذا كانت المادة العضوية بها معدن أم لا، وهل تأثير المادة متعادل أو حامضي أو قاعدي؟

ج) اختبار النيترة وعدم التشبع.

النيترة	عدم التشبع
يعطي مشتقات نيترو	يحتوي على روابط مضاعفة
لا يعطي مشتقات نيترو	لا يحتوي على روابط مضاعفة

ومن هاتين التجربتين يستنتج أن المادة أروماتية أو أليفاتية مشبعة أو غير مشبعة (أي تحتوي على روابط مضاعفة أو لا تحتوي).

د) اختبار التحليل العنصري.

N	S	X
+	+	+
—	—	—

ومنها تنسب المادة إلى إحدى التجمعات.

أ) C , H (O)

ب) C , H , N (O)

ج) C , H , S (N ,O)

د) C , H , X (N ,O ,S)

هـ) تشخيص المجموعة الوظيفية.

بعد تحديد المجموعة التي ينتسب إليها المركب تستخدم المخططات الخاصة بكل مجموعة وتجرى التجارب المميزة له.

و) يحضر مشتق للمركب–للتأكد من تركيبه، حيث تقاس درجة انصهار المشتق والرجوع للجداول المحتوية على درجات الانصهار.

وهذه بعض طرق تحضير مشتقات:

الإحلال النيكوفيلي Nucleophilic Substitution

أ) الأستلة Acetylation

يمكن أستلة الأمينات الأولية والثانوية والكحولات والفينولات مباشرة بواسطة مخلوط من أنهيدريد حمض الخليك وحمض الخليك، أو بواسطة كلوريد الأسيتيل في وجود البيريدين، ويكون الناتج N-acetyl أو O-acetyl

$$RNH_2 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{AcOH} RNHCOCH_3 + CH_3COOH$$

$$R\text{-}OH + CH_3COCl \xrightarrow{C_5H_5N} ROCOCH_3 + HCl$$

1. تحضير 1، 2، 3، 4، 5، 6 – خماسي – O – أستيل – ألفا – D – جلوكوز.

1 , 2 ,3 ,4 , 5 , 6–penta-O-Acetyl-α-D-glucose

D-Glucose + 5 Ac_2O $\xrightarrow{ZnCl_2}$ 1,2,3,4,6-penta-O-Acetyl-α-D-glucose + 5 AcOH

الكيماويات:

D–جلوكوز 1 gm

أنهيدريد حمض خليك 6 ml

كلوريد زنك لا مائي 0.25 gm

الطريقة:

يوضع (0.25 gm) من مسحوق الزنك اللامائي و(6 ml) أنهيدريد حمض خليك في دورق مستدير القاع، يثبت عليه مكثف مائي ويسخن على حمام مائي مدة 5– 10 دقائق، يضاف بعد ذلك 1 gm من مسحوق الجلوكوز بحرص ويرج ثم يسخن المخلوط مدة ساعة على حمام مائي ثم يصب عليه 100 ml ماء مثلج مع التقليب المستمر حتى تتحول المادة الزيتية المتكونة للخلات إلى مادة صلبة وقد يحتاج الأمر إلى التبريد، يرشح الناتج ويغسل بقليل من الماء البارد، يبلور من الميثانول ثم تسجل درجة الانصهار والنسبة المئوية له.

2. تحضير أستيل حمض السالسيليك (الأسبرين) Acetyl Salicylic acid (Asperin):

يمكن أستلة حمض السالسيليك بمعاملته بواسطة أنهيدريد حمض الخليك في وجود قطرات من حمض الكبريتيك المركز كحافز، يطلق على الناتج أستيل حمض السالسيليك المعروف بالأسبرين والأستلة تتم على مجموعة الهيدروكسيل.

$$C_6H_4(OH)(COOH) + (H_3C{-}CO)_2O \xrightarrow[CH_3COOH]{Conc.\ H_2SO_4} C_6H_4(OCOCH_3H)(COOH)$$

الكيماويات:

5 gm (0.362 مول) حمض السالسيليك.

7.5 gm (7ml، 0.74 مول) أنهيدريد حمض الخليك.

قطرات من حمض الكبريتيك المركز.

الطريقة:

يوضع 5 gm (0.362 مول) من حمض السالسيليك و7 ml (7.5 gm، 0.74 مول) أنهيدريد حمض الخليك في دورق مخروطي صغير، تضاف 3 قطرات من حمض الكبريتيك المركز ويرج الدورق، يدفأ المخلوط على حمام مائي درجة حرارته 50–60°م ويحرك في أثناء التدفئة مدة 15 دقيقة، يترك الناتج ليبرد مع استمرار التحريك، يضاف 75 ml ماء ويقلب جيداً ويمكن تبريده في الثلج إذا لم يتكون راسب يرشح الناتج. يبلور من ايثانول 50%.

3. تحضير الأسيتانيليد Prepation of Acetanilide:

تتم أستلة الأمينات الأروماتية الأولية أو الثانوية بواسطة كلوريدات الأحماض في وجود قاعدة، وتعد الأنهيدريدات أكثر فاعلية في الأستلة من الكلوريدات.

$$C_6H_5NH_2 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow[\text{Zn dust}]{CH_3COOH} C_6H_5NHCOCH_3 + CH_3COOH$$

أنيلين — أسيتانيليد

الكيماويات:

10.3 gm (10 ml، 0.1 مول) أنيلين.

10.7 gm (10 ml، 0.15 مول) أنهيدريد حمض الخليك.

10.5 gm (10 ml، 0.175 مول) حمض خليك ثلجي.

0.5 gm مسحوق الزنك.

الطريقة:

في دورق مستدير القاع سعته 500 ml ومثبت عليه مكثف مائي يوضع 10 ml انيلين، 10 ml أنهيدريد حمض الخليك، 10 ml حمض الخليك الثلجي و0.5 gm مسحوق الزنك، يغلى المخلوط جيداً مدة 30 دقيقة ثم يصب وهو حار في كأس سعته 500 ml يحتوي على 250 ml ماء ثم يوضع في الثلج، يرشح الناتج الخام ويغسل بقليل من الماء البارد بواسطة 200 ml ماء يحتوي على 10 ml كحول إيثيلي ويجفف في الهواء.

ب) التحلل Hydrolysis:

تحضير بارا- نيترو انيلين من بارا- نيترو أسيتانيليد.

Preparation of p-nitroaniline from p-Nitroacetanilide

$$O_2N-C_6H_4-NHCOCH_3 \xrightarrow[\text{Conc. } H_2SO_4]{H_2O} O_2N-C_6H_4-\overset{+}{N}H_3\,O\overset{-}{S}O_3H \xrightarrow{NaOH} O_2N-C_6H_4-NH_2$$

الكيماويات:

7.5 gm (0.41 مول) بارا- نيتروأسيتانيليد.

40 ml حامض كبريتيك 70%.

محلول هيدروكسيد صوديوم (10%) ومحلول أمونيوم مركز.

الطريقة:

يوضع في دورق مستدير القاع سعة 250 ml يثبت عليه مكثف 7.5 gm بار- نيترو أسيتانيليد و40 ml حامض كبريتيك (70%)، يقلب الخليط ثم يغلى مدة 30

دقيقة أو أكثر قليلاً (تؤخذ عينة منه ويضاف عليها ضعفان إلى ثلاثة أضعاف مقدراها ماءً، فإذا كان الناتج محلولاً رائقاً يوقف الغليان)، تصب المحتويات في كأس ويضاف إليها ثلج مجروش ثم يقلب، فيترسب بارا- نيتروأنيلين بإضافة محلول هيدروكسيد صوديوم (10%) أو محلول مركز من الأمونيا، ويترك قليلاً في الثلج، ثم يرشح ويغسل بالماء البارد ثم يبلور من الإيثانول مع الماء بنسبة (1:1) أو بواسطة ماء ساخن. تحسب النسبة المئوية للناتج وتسجل درجة الانصهار.

الإحلال الإلكتروفيلي Electrophilic Substitution:

تفاعلات الإحلال الإلكتروفيلي الأليفاتي يشمل مهاجمة مجموعة شحيحة الإلكترونات (ألكتروفيل) على ذرة كربون مشبعة وعموماً تكون ذرة هيدروجين هي المستبدلة (كبروتون).

أ- النيترة Nitration المجموعة المهاجمة هو أيون النترونيوم nitronium ion (NO2)، ويحضر هذا من مخلوط حمض النتريك المركز وحمض الكبريتيك المركز الذي يسمى بكاشف النيترة.

تحضير بارا- نيترو استانيليد Preparatuon of p-Nitroacetanilid

$$C_6H_5NHCOCH_3 + NO_2 \longrightarrow p\text{-}NO_2C_6H_4NHCOCH_3 + o\text{-}NO_2C_6H_4NHCOCH_3$$

الكيماويات:

12 gm أسيتانيليد.

12 ml حمض خليك ثلجي.

28 ml حمض كبريتيك مركز.

6 ml حمض نيتريك مركز.

الطريقة:

يوضع 12 ml حمض خليك ثلجي في كاس ويضاف إليه أسيتانيليد ناعم وجاف (12 gm)، يقلب ثم يضاف بالتدريج مع استمرار التقليب 24 ml حمض كبريتيك فينتج خليط دافئ ورائق يبرد الخليط حتى درجة 0–2 °م في حمام ثلجي، وعندما يبرد يضاف إليه مخلوط مكون من 6 ml حمض نيتريك مركز و4 ml حمض كبريتيك قطرة قطرة مع التقليب، عند انتهاء إضافة كاشف النيترة، يترك الكأس عند درجة حرارة الغرفة مدة تتراوح من 30–40 دقيقة، يصب الخليط بعد ذلك على ثلج مجروش ويقلب، فيتكون أورثو- نيترو أسيتانيليد الذائب في المحلول وترسب بارا- نيتروأسيتانيليد غير الذائب في المحلول، يرشح ويغسل بالماء البارد يبلور من الكحول.

ب) السلفنة Sulfonation

في الظروف العادية يكون الإلكتروفيل هو ثالث أكسيد الكبريت.

$$2\,H_2SO_4 \rightleftharpoons SO_3 + H_3\overset{+}{O} + HSO_4^-$$

تحضير حمض السلفانيليك

Preparation of Sulfanilic Acid

$$C_6H_5NH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5\overset{+}{N}H_3\,\overset{-}{S}O_4H \xrightarrow[H_2O]{180} C_6H_5\overset{+}{N}H\overset{-}{S}O_4H \longrightarrow p\text{-}\overset{+}{N}H_3C_6H_4SO_3^- \rightleftharpoons p\text{-}NH_2C_6H_4SO_3H$$

الكيماويات:

15 أنيلين.

30 ml حمض كبريتيك مركز.

الطريقة:

في دورق مستدير القاع يوضع 15 ml أنيلين، يضاف إليه وبحذر 30 ml حمض كبريتيك مركز على أجزاء مع التقليب وذلك في حمام ثلجي، عند الانتهاء من إضافة الحامض يسخن الخليط على حمام زيت عند 180 ° م مع تثبيت مكثف هوائي على الدورق حتى المرحلة التي لو أخذ من الخليط قطرة وأضيف إليها محلول مخفف من هيدروكسيد الصوديوم يعطي محلولاً متجانساً ولا ينفصل الأنيلين (تستغرق مدة التسخين تقريبا 5 ساعات)، يبرد المخلوط بعد ذلك ويصب على ماء مثلج ثم يرشح الناتج ويغسل بالماء، يبلور من الماء المغلي، تحسب النسبة المئوية للناتج وتسجل درجة الانصهار.

ب) تفاعل فريدل كرافتس Friedl-Crafts Reaction:

(الألكلة Alkylation):

تعرف ألكلة الحلقات الأروماتية في وجود أحماض لويس Lewi'sacid كحوافز بألكلة فريدل كرافتس، يستخدم للألكلة الانهدريدات، كما أن أكثر عوامل الألكلة استخداماً هي هاليدات الألكيل، وتتفاعل هاليدات الألكيل ثنائية أو ثلاثية الهاليد (تحمل نوع الهالوجين نفسه) عادة مع أكثر من جزيء من المركبات العضوية ولا يقف التفاعل مبكراً، فمثلاً عند معاملة البنزين بالكلوروفورم يكون الناتج ثلاثي فنل ميثان. ويمكن ترتيب درجة نشاط هاليد الألكيل على النحو التالي بالنسبة لمجموعة الألكيل:

الثالثي > الثانوي > الأولي

بالنسبة للهالوجين:

$I > Br > Cl > F$

والحافز المستخدم بصورة عامة هو أحماض لويس مثل $AlCl_3$ أو BF_3 أو أحماض بروتونية مثل H_3PO_4 , H_2SO_4 , HF.

تحضير أوروثو – بنزويل حمض البنزويك Preparation of o-Benzoylbenzoic acid:

NH_2 + (phthalic anhydride) $\xrightarrow{AlCl_3}$ HOOC

أورثو- بنزويل حمض بنزويك

o-Benzoylbenzoic acid

الكيماويات:

12.5 ml بنزين جاف.

2.5 gm انهيدريد حمض الفيثاليك.

5 gm كلوريد الألومنيوم اللامائي

الطريقة:

يوضع 12.5 ml بنزين في دورق مستدير القاع ومثبت عليه مكثف، يضاف إليه 2.5 gm انهيدريد الفيثاليك بعد ذلك يضاف مع التقليب 5 gm كلوريد الألومونيوم اللامائي، إذا لم يبدأ التفاعل يمكن تدفئة الخليط حتى يبدأ التفاعل ويتصاعد غاز كلوريد الهيدروجين على أن يلاحظ التفاعل إما بتبريده إذا سخن الدورق

وكان التفاعل شديد أو بتدفئة الدورق إن كان بطيئاً وذلك على مدى 10–15 دقيقة، بعد أن يهدأ تصاعد غاز كلوريد الهيدروجين تسخن المحتويات على حمام مائي مدة ساعة مع التقليب، تبرد المحتويات في حمام ثلجي ثم يضاف الماء قطرة قطرة إلى الخليط مع التقليب (لتفكيك متراكب الألومنيوم) وبعد ذلك تضاف كمية كافية من الماء (15 ml)، عندما يهدأ التفاعل يضاف 15 ml حمض هيدروكلوريك مركز وينزع البنزين الزائد بالتقطير البخاري ويبرد المتبقي ثم يرشح ويغسل الناتج بالماء البارد. يبلور بواسطة 1.3 gm كربونات صوديوم في 25 ml ماء يغلي مدة دقيقة، يبرد ويرشح لإزالة الشوائب، يرسب مرة أخرى بإضافة حمض هيدروكلوريك مركز مع التقليب والتبريد ثم يرشح ويغسل بماء بارد ويجفف، تحسب النسبة المئوية للناتج وتسجل درجة الانصهار.

د) الدستزة Diaztization:

الإلكتروفيل الفعال في هذه الحالة هو كاتيون الديازونيوم ، وهذا ينتج من معاملة أمين أولي أروماتي بحمض النيتروز (NaNO2 / HCl) في وجود بروتون حمضي عند 0-5 ° م.

$$2HO-N=O \longrightarrow O=N-O-N=O+H_2O$$

وهذا الأيون ألكتروفيل ضعيف؛ ولذا يزدوج مع الأمينات أو الفينولات، وغالباً يكون الإحلال في الوضع بارا- إلا إذا كان مشغولاً فيكون الوضع أورثو.

تحضير فنل آزو–بيتا–نفثول Preparation of Phenylazo-β-naphthol:

$$C_6H_5NH_2 + NaNO_2 + HCl \longrightarrow C_6H_5\overset{+}{N}_2\overset{-}{Cl} \xrightarrow[NaOH]{\beta\text{-naphthol (OH)}} C_6H_5N{=}N\text{-}C_{10}H_6OH$$

فنل آزو بيتا – نفثول

Phenylazo-β-naphthaol

الكيماويات:

5 ml أنيلين.

16 ml حمض هيدروكلوريك مركز.

4 gm نتريت صوديوم.

8 gm بيتا–نافثول.

50 ml محلول هيدروكسيد صوديودم 10%.

الطريقة:

يذاب 5 ml من الانيلين في مخلوط مكون من 16 ml حمض هيدروكلوريك و16 ml ماء في كأس، يبرد هذا الخليط في حمام ثلجي عند درجة الصفر المئوية ويضاف إليه محلول مكون من 4 gm نتريت صوديوم مذاب في 20 ml ماء وذلك قطرة قطرة مع التقليب والاحتفاظ بدرجة الحرارة عند أقل من 5 ° م، يذاب في كأس آخر 8 gm بيتا – نافثول في 50 ml محلول دافئ من هيدروكسيد الصوديوم 10% ويبرد عند أقل من درجة حرارة 5 ° م ويضاف إليه محلول ملح الديازونيوم المحضر سابقاً قطرة قطرة مع التقليب والتبريد ويمكن إضافة ثلج مجروش لمحتويات التفاعل، بعد انتهاء الإضافة يترك الخليط 30 دقيقة عند درجة أقل من 10 ° م مع التقليب ثم يرشح ويغسل بالماء ويبلور من الإيثانول، تحسب النسبة المئوية للناتج وتسجل درجة الانصهار.

تفاعلات التكاثف (تكوين الأوكسيمات والهيدرازونات).

تكوين الأوكسيم والهيدرازون نوع من الإضافة النيوكليوفيلية. ففي الأوكسيم يضاف الهيدروكسيل أمين إلى مجموعة الكربونيل $>C=O$

للألدهيدات أو الكيتونات، وفي الهيدرازون يضاف الهيدرازين أو أحد مشتقاته إلى مجموعة الكربونيل في الألدهيدات والكيتونات.

تحضير اسيتوفينون أوكسيم :Preparation of Acetophenon oxime

$$C_6H_5COCH_3 + NH_2OH \longrightarrow C_6H_5C(=N{-}OH)CH_3 + H_2O$$

الكيماويات:

4 ml اسيتوفينون.

4 gm هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد.

4 gm خلات صوديوم (ثنائي الهيدرات).

40 ml محلول كحول ميثيلي (كحول: ماء، 3: 1)

الطريقة:

يذاب 4 ml أسيتوفينون في 40 ml محلول الكحول في دورق مخروطي، يضاف إليه خلات الصوديوم وكذلك 4 gm هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد، يسخن المخلوط على حمام مائي عند درجة الغليان مدة 10 دقائق، ثم يبرد في حمام ثلجي حتى يتم ترسيب الأوكسيم ويرشح، يبلور من الماء (قد يحتاج الترسيب حك جدار الدورق من الداخل). تحسب النسبة المئوية للناتج وتسجل درجة الانصهار.

تكاثف بنزوين Benzoin Condensation

لا يتكاثف البنز الدهيد ذاتياً لعدم احتوائه على ذرة هيدروجين في الموضع ألفا. ويمكن لهذا المركب وفي وجود محلول قوي القاعدية أن يعطي تفاعل كانيزارو

Cannizzaroreaction ويكون كحول البنزيل وبنزوات الصوديوم مماثلاً للألدهيدات التي لا تحتوي على ذرة هيدروجين ألفا.

$$2C_6H_5CHO + NaOH \longrightarrow C_6H_5CH_2OH + C_6H_5COONa$$

وبالرغم من ذلك فإن البنزألدهيد يمكن أن يتعرض لنوع خاص من التكاثف في وجود أيون السيانيد ويدعى هذا التكاثف تكاثف بنزوين، حيث ينتج من التفاعل ألفا كيتون – هيدروكسيلي (بنزوين).

$$2C_6H_5CHO + N\alpha CN \longrightarrow C_6H_5CH_2OH\,OH\,CC_6H_5$$

بنزوين

الكيماويات:

15 ml بنزالدهيد.

1.5 gm سيانيد الصوديوم.

إيثانول.

الطريقة: (تجرى في دولاب سحب الغازات ويلاحظ عدم تناول سيانيد الصوديوم باليد مباشرة، لابد من استعمال القفازات).

يوضع 20 ml إيثانول (95%) في دورق مستدير القاع سعته 100 ml، يضاف إليه 15 gm بنزألدهيد نقي ومحلول مكون من 1.5 gm سيانيد الصوديوم في 15 ml ماء، يسخن المخلوط تحت مكثف مدة نصف ساعة، يبرد بعد ذلك في حمام ثلجي مع ترك المكثف على الدورق فيلاحظ ترسب الناتج حيث يجمع في قمع بوخنر بالترشيح، يغسل الناتج بعد ذلك بالماء البارد عدة مرات لإزالة سيانيد الصوديوم نهائياً ثم يترك البنزوين جانباً حتى يجف، ويمكن الحصول على ناتج إضافي من البنزوين عن طريق تركيز الرشيح داخل ساحبة الغازات، يكون شكل الناتج

عبارة عن بلورات عديمة اللون إلى صفراء فاتحة. تبلور من كحول ايثلي 95% (حوالي 8ml لكل جرام من البنزوين)، تحسب النسبة المئوية للناتج وتسجل درجة الانصهار.

تفاعلات الأكسدة والاختزال Oxidation and Reduction Reactions:

تحضير البنزل

Prepration of Benzil

يمكن الحصول ألفا-ثنائي الكيتون (البنزل) عن طريق الأكسدة ألفا-هيدروكسي كيتون (بنزوين) الذي سبق تحضيره في تفاعلات التكاثف.

$$C_6H_5CH(OH)COC_6H_5 \xrightarrow{HNO_3} C_6H_5CO\,COC_6H_5$$

بنزل Benzil

وتتم عملية الأكسدة باستخدام عامل مؤكسد معتدل مثل محلول فهلنج (متراكب قلوي لترترات النحاسيك)، أو كبريتات النحاس في البيريدين، أو حمض النيتريك كما في هذه التجربة.

الكيماويات:

10 gm بنزوين.

50 ml حمض نيتريك مركز.

هيدروكسيد صوديوم.

إيثانول.

الطريقة:

(يجرى التفاعل في غرفة سحب الغازات)

يوضع 50 ml حمض نيتريك مركز في دورق سعته 250 ml، يضاف 10 gm بنزوين ويسخن المخلوط على حمام بخاري ويرج الدورق بين الحين والآخر حتى ينقطع خروج غاز أكسيد النيتروجين (غاز أحمر اللون)، ويتم التخلص من هذا الغاز بتوصيله بمستقبل يحتوي على هيدروكسيد الصوديوم حيث يتفاعل معه، بعد حوالي ساعة يصب المخلوط المتفاعل في 150 ml ماءً بارداً، ويقلب بشدة حتى يتحول الزيت المتكون جميعه إلى مادة صلبة صفراء، يرشح بالمضخة ويغسل جيداً بالماء البارد للتخلص من حمض النيتريك. يبلور الناتج باستخدام 95% إيثانول (4 ml / 1 gm)، يحك جدار الدورق الذي يحتوي على المحلول المبلور بساق زجاجية بعد أن يبرد فتتكون بلورات إبرية صفراء ويوضع في حمام ثلجي لإتمام عملية البلورة ثم ترشح وتوزن وتقاس درجة الانصهار.

التعدل الجزيئي:

تشمل تفاعلات التعدل هجرة مجموعة من ذرة إلى أخرى في الجزيء نفسه.

$$>\overset{+}{C}(R)-\ddot{Z}: \longrightarrow \left[\, >\overset{+}{C}-\underset{R}{Z}:\,\right] \longrightarrow\ >C=\underset{R}{Z}$$

R = المجموعة المهاجرة.

Z =ذرة B أكثر سالبية من الكربون (أكسجين أو نيتروجين..........الخ)

عموماً في معظم هذه التفاعلات تتم فيها هجرة المجموعة من ذرة إلى ذرة مجاورة (1,2-shift) ولكن في بعض الحالات تأخذ الهجرة مسافة طويلة (1,3- and 1,4-shift) ولكنها نادرة، المجموعة المهاجرة (R) يمكن أن تكون كربوناً،

نيتروجيناً، أكسجيناً، كبريتاً، هالوجيناً. أو هيدروجيناً ولكن أكثرها هو الكربون.

تحضير حمض البنزيليك Preparation of Benzilic acid:

يحضر حمض البنزيليك في هذه التجربة عن طريق إعادة ترتيب البنزل (حضر في تفاعلات الأكسدة والاختزال).

$$Ph-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Ph + \overset{-}{O}H \longrightarrow Ph-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{Ph}{\overset{\overset{-}{O}}{\overset{|}{C}}}-OH \longrightarrow Ph-\underset{Ph}{\overset{\overset{-}{O}}{\overset{|}{C}}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \longrightarrow$$

$$Ph-\underset{Ph}{\overset{HO}{\overset{|}{C}}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{-}{O}$$

وتحميض الملح الكربوكسيلي لبنزيلات البوتاسيوم potassium benzilate ينتج حمض البنزيليك.

الكيماويات:

5.5 gm بنزل.

فحم نباتي.

5.5 gm هيدروكسيد بوتاسيوم.

حمض هيدروكلوريك.

إيثانول.

الطريقة: يذاب 5.5 gm هيدروكسيد بوتاسيوم في 12 ml ماء في دورق مخروطي وفي دورق آخر مستدير القاع يذاب 5.5 gm من البنزيل في 17 ml إيثانول (95%) وقد يلزم الأمر استخدام التسخين في عملية الإذابة. يضاف محلول

هيدروكسيد البوتاسيوم السابق إلى محلول البنزل مع رج محتويات الدورق، يثبت مكثف على الدورق المستدير القاع ويسخن على حمام بخار مدة 15 دقيقة، يلاحظ خلال هذه المدة تحول اللون الأزرق المسود الأول إلى اللون البني، تنقل بعد ذلك محتويات الدورق إلى كأس ويغطى بزجاجة ساعة ويترك فترة طويلة حيث تتكون بلورات حمض البنزيليك البوتاسيمية، ترشح بواسطة المضخة المائية وتغسل بواسطة 2 ml كحول مثلج (95٪) تذاب بلورات ملح البنزيليك في أقل كمية من الماء في دورق سعته 250 ml (قد يلزم للإذابة أكثر من 100 ml ماء ساخن)، يضاف كمية قليلة من الفحم ويرج المحلول عدة دقائق ثم يرشح المحلول وهو (ترشيح عادي) بعد ذلك يحمض الرشيح بواسطة HCl مركز حتى يصل الرقم الهيدوجيني 2، يترك المخلوط ليبرد ببطء في حمام ثلجي ثم تجمع بلورات حمض البنزيليك بترشيح المخلوط في قمع بوخنر ثم تغسل البلورات بالماء للتخلص من الأملاح وتجفف تسجل النسبة المئوية للناتج وتقاس درجة الانصهار.

الايزومرزم الفراغي الكيميائي (ايزومر سيس–ترانس)

:Stereochemical Isomerization (cis–trans isomers)

حمض المالييك Maleic acid وحمض الفيوماريك Fumaric acid من الأحماض ثنائية الكربوكسيل ولهما الهيكل الكربوني نفسه، كما أنهما يعطيان الحامض (الصكسينيك) نفسه باختزالهما، يعطيان نفس الأنهيدريد عند تسخينهما ولكن حمض المالييك اكثر استعداداً للتفاعل لأنه ذو التركيب سيس بينما الفيوماريك ذو التركيب ترانس.

$$\begin{matrix} HC-COOH \\ \| \\ HC-COOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HC-C(=O) \\ \| \quad\quad \diagdown O \\ HC-C(=O) \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HC-COOH \\ \| \\ HC-COOH \end{matrix}$$

Maleic acid حمض مالييك

$$HOOC-CH=HC-COOH \longrightarrow HC(COOH)=HC(COOH) \longrightarrow \text{maleic anhydride}$$

Fumaric acid حمض الفيوماريك

وتحول الأيزومر cis–trans يمكن أن يحدث تحت ظروف كيميائية أو ضوئية كيميائية حيث يتحول حمض الماليك إلى حمض الفيوماريك الاكثر ثباتاً بواسطة حمض الهيدروكلوريك وعندما يشعع محلول مائي لكلا الأيزومرين بواسطة الأشعة فوق البنفسجية يتكون مخلوط متوازن يحتوي على 75% حمض مالييك.

$$\underset{75\%}{\text{Maleic acid}} \underset{}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} \underset{25\%}{\text{Fumaric acid}}$$

الكيماويات:

حمض هيدروكلوريك مركز.

10 gm حمض مالييك.

الطريقة:

في دورق صغير مستدير القاع يذاب 10 gm حمض مالييك في 10 ml ماء ويركب مكثف على الدورق ويسخن المخلوط جيداً مدة 30 دقيقة، تتكون بلورات الفيوماريك وهو ساخن، تبرد المحتويات حتى درجة حرارة الغرفة وتفصل المادة الصلبة بالترشيح، وتبلور بواسطة 1 مول حمض هيدروكلوريك (1:1 حمض هيدروكلوريك، ماء)، درجة انصهار حمض الفيوماريك 286-287°م ولكن من الصعوبة قياسها حيث يتسامى الحامض بسرعة عند درجة أعلى من 200°م، ولذلك

يمكن قياسها في أنبوبة شعرية مغلقة، كما تسجل درجة انصهارها حمض الماليك المستخدم كمادة أولية في التحضير وكذلك درجة مخلوط المادة الأولية والناتج.

كيفية كتابة تقرير عن نواتج التحضيرات:

بعد تجفيف الناتج وقياس الخواص الفيزيائية وتحديد النسبة المئوية للناتج والتأكد من تركيبه عن طريق دراسة الأطياف المختلفة يسجل الآتي:

1. الشكل: هل هو مسحوق أو بلوري (توضيح شكل البلورات).
2. اللون: هل هو عديم اللون، أبيض، أصفر، (يحدد لونه).
3. درجة الغليان أو درجة الانصهار.
4.

وزن الناتج المحسوب نظرياً	وزن الناتج عملياً	النسبة المئوية للناتج

5. تحديد الطول الموجي في الأشعة تحت الحمراء للمجاميع الوظيفية الموجودة.

المجموعة	الطول الموجي

6. تحديد البروتونات في المركب والإزاحة الكيميائية لها من أشعة الطنين النووي المغناطيسي 1H' NMR.

الإزاحة δ	انقساماتها	عدد البروتونات	المجموعة المتصلة بها

7. دراسة التكسيرات الجزيئية في طيف الكتلة.

إعداد تقرير عن التحضيرات العضوية:

قبل إعداد تقرير عن نواتج التحضيرات أو التفاعلات العضوية هناك ملاحظات لابد من اتباعها قبل التحضير وفي أثناء التحضير وهي:

1. التجارب التي تجرى في المعمل ما هي إلا مثال يمكن أن تتبع نفس طريقة التحضير لسلسلة متشابهة من المركبات الأخرى.

2. لابد من تنقية نواتج التفاعلات أو التحضيرات

3. حفظ النواتج في زجاجات ذات عنق واسع للنواتج الصلبة وذات عنق ضيق للنواتج السائلة، وتكون مقاساتها مناسبة، مع وضع ملصق يشتمل على المعلومات التالية:

4. رقم التجربة واسم الناتج، درجة الانصهار أو الغليان، اسم الطالب، وزن الناتج ووزن الزجاجة مع الناتج (tare of bottle)، النسبة المئوية للناتج.

كما في المثال التالي:

تجربة (1) 2-bromo Pyridine

Bp 190

محمد عبدالله

وزن الناتج 23 وزن الزجاج مع الناتج89

Tare 23.5 و Yield 89

4. لا يتم التحضير في دوارق مخروطية أو أنابيب اختبار... إلخ، ولكن في دورق مستدير نظيف أو أنابيب خاصة للتحضير (للكميات الصغيرة) ذات قياس مناسب أي لا تمتد المكونات لأكثر من ثلث إلى نصف عنق الدورق. ولا نستخدم السدادة، المطاط حتى لا يحدث تلوث مع الناتج.

5. حساب الناتج:

وزن الناتج هو كمية الناتج النقي المحضر ويسمى actual yield، أما الناتج النظري theoretical yield ويسمى في بعض الأحيان Calculaled yield فهو الكمية التي يحصل عليها بناءاً على حسابات نظرية، وفيها لا يؤخذ في الحسبان أي تفعلات جانبية قد تحدث في أثناء التحضير، من هذين الوزنين يمكن حساب النسبة المئوية للناتج على النحو التالي:

نسبة الناتج = وزن الناتج الفعلي/ وزن الناتج المحسوب ❖100

وهي نسبة الناتج الفعلي بسبب عدد من العوامل مثل: عدم اكتمال التفاعل، التفاعلات الجانبية، والفقد الميكانيكي الذي يؤثر على وزن الناتج الفعلي.

6. يستخدم المول (للتمثيل كميات المواد المتفاعلة وهو جرام جزيئي، (عدد المولات يساوي وزن المادة مقسوماً على الوزن الجزيئي).

وهذا مثال على احتساب ذلك: عند تحضير CH3-O-) methyl ethyl ether (C2H5، باستخدام يوديد الميثل (methyl iodide، وايثوكسيد الصوديوم Sodium ethoxide) (تحضير Williamson للإيثرات). فإن هذه الطريقة تتم بتفاعل معدن الصوديوم مع الايثانول واستخدام الناتج وهو ايثواكسيد الصوديوم للتفاعل مع يوديد الألكيل الميثل.

$$C_2H_5-OH+Na \longrightarrow C_2H_5-ONa+1/2H_2 \quad (1)$$

$$C_2H_5-ONa+CH_3I \longrightarrow C_2H_5-O-CH_3+Na \quad (2)$$

ويمكن اختصار معادلة (1) أو (2) كالآتي:

$$C_2H_5-OH+Na+CH_3I \longrightarrow C_2H_5-O-CH_3+Na+1/2H_2 \quad (3)$$

$$1mole 1gram-atom 1mole \qquad 1mole 1mole 1/2mole \quad (4)$$

ويفهم من المعادلة أن نسبة المواد المتفاعلة:

1 مول كحول إيثيلي: 1جرام - ذرة من الصوديوم: 1 مول من يوديد الميثل والناتج يكون 1 مول من الإيثر: 1 مول من الصوديوم: 2\1 مول من الهيدروجين.

والآن لنفترض أننا استخدمنا الكميات التالية في التحضير.

92.g absolute ethanol = 92/46 mole = 2.0 moles C_2H_5OH

5.5g of methalic Sodium = 5.5 / 23 mole = 0.24 gram atomNa

28.4 g of methyl iodide = 28.4 / 142 mole = 0.20 mole CH_3I

فإن الكميات تحول من جرام إلى مول وذلك بقسمة الوزن على الوزن الجزيئي. وبمقارنة ذلك مع المعادلات السابقة تكون نسبة المواد المتفاعلة:

10 C_2H_5OH: 1.2 Na: 1.0 CH_3I

وبالنظر للمعادلات (2) و(3) يلاحظ أن الميثيل يوديد هي المادة المتحكمة في التفاعل؛ ولذا فإن 1مول من الميثيل أيوديد يعطي مولاً واحداً من methyl ethyl ether، وحيث إن الكمية النظرية المستخدمة من الميثيل أيوديد هي 0.2 مول فإنه بضرب هذه القيمة في وزن المول للميثل إيثيل إيثر (60 g)، فإن الناتج بالجرام نظرياً يكون كالآتي:

Theoretical gialal = 0.2 * 60 g = 12.0 g

ولذلك فإذا كان وزن الناتج الفعلي 82 جراماً فإن نسبة الناتج

Yield % = 8.2 /12.0 *100 = 68.3

7. تسجل القياسات الطيفية المؤكدة.

8. تعبأ بيانات الناتج جميعها في الجدول وتستكمل البيانات:

رقم التجربة	اسم الناتج	وزن الناتج	اسم الطالبة

أ) الخواص الطبيعية:

الشكل:

اللون:

درجة الغليان أو الانصهار:

الذوبان:

ب) معادلة التفاعل وتحديد المتفاعل الاساسي:

جـ) حساب النسبة المئوية للناتج:

عدد المولات للمتفاعل:

عدد المولات للناتج:

وزن الناتج نظرياً:

وزن الناتج عملياً:

النسبة المئوية للناتج =

د) تأكد من تركيب الناتج بواسطة التقنيات الطيفية مثل: IR، H’MNR وتسجل النتائج في الجدول الآتي:

التحليل الطيفي المستخدم	نوع وموقع المجموعة التي ظهرت في النتائج	نوع وموقع المجموعة التي اختفت من التفاعل	التعليق
طيف الأشعة تحت الحمراءIR			
طيف الرنين النووي المغناطيسي H’MNR			

تقرير عملي (5)

استراتيجية التعرف على المركبات العضوية وتحضير بعض مشتقاتها

تمرين (1):

حدد مسمى المواد المجهولة التالية باستخدام المخططات الواردة في الفصل الخامس: المادة (1)، المادة (2)، المادة (3)، المادة (4)

وسجل البيانات كالتالي:

رقم المادة:

التجربة	المشاهدة	الاستنتاج
1. الحالة		
2. اللون		
3. الرائحة		
4. درجة الغليان أو الانصهار		
5. اختبار الاشتعال		
6. الإذابة		
7. النيترة		
8. خاصية عدم التشبع		
9. محتواه من العناصر		
10. المجاميع الوظيفية الموجودة.		

تمرين (2):

حضر مركب باراميثل اسيتانيليد باستخدام بارا أمينو تولوين وانهدريد حمض خليك. وسجل البيانات كما هو موضح في تقرير تحضير المواد نهاية الفصل.

الفصل السادس

التحليل الوصفي للمخاليط العضوية

- الاختبارات الأولية.
- المخلوط السائل.
- المخلوط الصلب.

الفصل السادس
التحليل الوصفي للمخاليط العضوية

في الفصل السابق تم معرفة إستراتيجية التعرف على المركبات العضوية، ولكن عندما يكون هناك مخلوط من هذه المواد، كيف يمكن التعرف على مكونات هذا المخلوط؟ وللإجابة عن ذلك تتبع الإستراتيجية التالية:

الاختبارات الأولية:

أ) المخلوط السائل:

1. تحدد الخواص الطبيعية مثل: الرائحة و اللزوجة واللون.

2. الذوبان في الماء: يؤخذ 1 ml من المخلوط بواسطة ماصة في أنبوبة اختبار، يضاف إليه ماء ويرج. يلاحظ الذوبان التام أو الجزئي أو حدوث أي تفاعل كيميائي، إذا لم يحدث ذوبان في الماء تضاف زيادة من الماء (1 ml في المرة الواحدة) ويلاحظ الآتي:

هل ذاب تماماً بعد الزيادة أم جزء منه؟ كما يلاحظ هل طبقة المخلوط السائل أثقل أم أخف من طبقة الماء؟ هل تكوَّن مستحلب (هذا يعني ذوبان أحد مكونات المخلوط)؟ تفحص الطبقة المائية بواسطة زهرة دوار الشمس وبدليل الفينولفثالين. هل هناك تفاعل حمضي بواسطة محلول كربونات الصوديوم الهيدروجينية 5% وتسجل هذه الملاحظات.

3. وجود أو غياب الماء في المخلوط: يحدد ما إذا كان المخلوط يحوي على الماء بواسطة واحد أو أكثر من الاختبارات الآتية:

أ. بواسطة الامتزاج مع الإيثر أو البنزين.

ب. تأثيره على كبريتات النحاس (II) اللامائية.

ج. ملاحظة درجات غليان المخلوط في أثناء تقطير جزء قليل منه.

د. تقطير 3 ml من المخلوط مع 3 ml من التلوين الجاف ثم جمع 2 ml من ناتج التقطير ويخفف مع 5 ml من التلوين الجاف، فإذا تكونت طبقتان أو قطرات عالقة في التلوين، دل ذلك على وجود الماء.

4. سلوك المخلوط في أثناء التقطير: إذا كان أصل المخلوط ليس مائياً يوضع 5 ml منه في دورق سعة 10 ml، ويقطر بحيث يوضع الدورق داخل كأس يحوي على ماء بارد ويسخن تدريجياً إلى الغليان، تحدد درجات غليان السائل الذي يمر في أثناء التقطير ويفصل للفحص. أما المتبقي في الدورق فيفحص ذوبانيته في الماء فإذا كان يذوب يختبر حسب المخطط (6–2) أما إذا كان لايذوب في الماء يختبر حسب المخطط (6–1).

5. اختبار المعادن: يبخر جزء بسيط من المخلوط (حوالي 1 ml) إلى الجفاف في بوتقة، ثم يفحص جزء من المتبقي حسب اختبارات الكشف عن المعادن، وجزء آخر يجرى له اختبار الاشتعال التالي.

6. اختبار الاشتعال: يوضع 0.1–0.2 gm من المخلوط على غطاء بوتقة بورسلين، يسخن في البداية بهدوء ثم بقوة.

أ. يلاحظ اللهب ما إذا كان مدخناً أو غير ذلك.

ب. رائحة أي غاز متصاعد، أو الدخان.

ج. هل هناك بقايا بعد الاشتعال، ترطب بواسطة HCl وتسخن على سلك من البلاتين.

7. اختبارات مختلفة: يؤخذ 1ml من المخلوط في أنبوبة اختبار ثم يضاف إليه محلول هيدروكسيد صوديوم 5% حتى القلوية، ثم يلاحظ ما إذا انفصل زيت أو مادة صلبة أو تصاعد غاز الأمونيا أو تغير اللون، يسخن حتى الغليان ثم يبرد، وتقارن الرائحة مع رائحة المخلوط الأصلي (قد يعني تغير الرائحة وجود إسترات). يضاف HCl مخفف وتسجل النتيجة. يختبر 1ml من المخلوط بواسطة HCl مخفف حتى يصبح شديد الحمضية، ويلاحظ تصاعد غاز أو انفصال مادة صلبة، ثم يضاف محلول مخفف من NaOH وتسجل النتيجة.

ب) المخلوط الصلب.

1. يسجل اللون، الرائحة وشكل البلورات.

2. الذوبانية في الماء: تحدد ذوبانية 1gm من المخلوط في الماء، فإذا كان من الصعب تحديد الذوبان الجزئي، يؤخذ جزء صغير من السائل ويبخر حتى الجفاف على حمام مائي، ويلاحظ ما إذا كانت هناك بواقي، يختبر تأثير السائل المائي أو المعلق بواسطة دوار الشمس ودليل الفينولفثالين.

3. اختبار المعادن: كما سبق في المخلوط السائل.

4. اختبار الاشتعال: يوضع 0.1–0.2 gm من المخلوط على غطاء بوتقة بورسلان ويسخن بالتدريج حتى الاشتعال وتسجل الملاحظات:

- هل حدث انصهار للمخلوط أم انكماش؟
- هل طبقة اللهب مدخنة أم غير ذلك؟
- هل هناك مادة متبقية (ترطب بحمض هيدروكلوريك وتختبر بالتسخين على سلك بلاتين).

5. اختبارات مختلفة: يختبر ذوبانية 1 gm من المخلوط اتجاه محلول 5% NaOH، محلول كربونات صوديوم هيدروجينية 5% وحمض هيدروكلوريك 5%.

6. اختبارات تصنيف مختلفة: يحدد تأثير بعض الكواشف على جزء صغير من المخلوط (قد يستخدم معلق أو محلول المخلوط في بعض التفاعلات) وهذه الكواشف على النحو التالي:

أ- محلول البرومين في رابع كلوريد الكربون.

ب- محلول برمنجنات البوتاسيوم.

ج- كاشف 4,2–ثنائي نتروفنل هيدرازين.

د- كاشف شيف.

ه- كلوريد الاستيل.

و- كلوريد البنزويل (في وجود هيدروكسيد الصوديوم). محلول كلوريد الحديد (II). برومين مائي.

الاستنتاجات من تأثير الكواشف السابقة مفيدة.

فصل المخلوط غير الذائب مائياً:

إذا كان المخلوط سائلاً يؤخذ حوالي 3 ml منه على طبق زجاجي ويبخر على حمام مائي لمعرفة ما إذا كان يحوي على مكون متطاير، يقطر 15–20 ml من المخلوط السائل ثم يعاد تقطير السائل الناتج من التقطير الأول فإذا كان مادة واحدة تحدد حسب الطرق المتبعة أما المادة المتبقية تذاب في الإيثر ثم يتبع طريقة فصله كما في المخلوط الصلب.

أ) **فصل المكونات الحمضية:** يرج 10–5 gm من المخلوط الصلب أو المادة المتبقية من المخلوط السائل بعد نزع المذيب على حمام مائي مع 50 ml إيثر أو مذيب آخر لا يمتزج مع الماء (مثل الكلوروفورم وثنائي كلوريد الميثان وغيرهما) فإذا كانت هناك مادة صلبة تفصل بترشيح المخلوط بواسطة قمع عادي ثم يغسل بقليل من الإيثر ثم يتبخر، أما الطبقة الإيثرية فتعامل بواسطة 15 ml من محلول هيدروكسيد صوديوم (5%) في قمع فصل (قد يلزم الأمر ثلاثة أجزاء من القلوي) تترك الطبقة الإيثرية (س) جانباً للخطوة (2)، أما مستخلص هيدروكسيد الصوديوم فيغسل بواسطة 15–10 ml إيثر وترمى طبقة الغسيل وتعامل طبقة هيدروكسيد الصوديوم بحمض كبريتيك مع استخدام ورقة زهرة دوار الشمس ثم يضاف زيادة من كربونات الصوديوم الهيدروجينية الصلبة ويجرى عليها الآتي:

تفصل المركبات الفينولية (أو الإينولية) إن وجدت بمعاملة كربونات الصوديوم الهيدروجينية بجزأين من الإيثر ثم يبخر ويفحص عن وجود الفينول (أو الإينول) في المادة المتبقية، تحمض طبقة كربونات الصوديوم الهيدروجينية جيداً بواسطة حمض كبريتيك مخفف حتى تحمر ورقة زهرة دوار الشمس، فإذا تكون حمض صلب يرشح أما الراشح فيعامل بجزأين (20 ml في الجزء) من الإيثر وتحفظ الطبقة المائية (س1)، أما طبقة الإيثر فتقطر ويضاف الحمض الصلب المنفصل سابقاً إن وجد إلى المادة المتبقية بعد التقطير ويحدد الحامض. أما الطبقة (س1) فتقطر ويجمع ناتج التقطير (مع ملاحظة إذا تكونت مادة صلبة في أثناء التقطير في دورق يضاف ماء لإذابتها)، تحفظ المادة المتبقية بعد التقطير (س2)، الحامض المتطاير والناتج من التقطير فيحدد. المادة المتبقية (س2) ربما تحتوي على حمض غير متطاير ذائب مائياً بمحلول هيدروكسيد صوديوم ثم يبخر إلى الجفاف على حمام مائي تحت ضغط منخفض (مضخة مائية)، يسخن بعد ذلك جزء صغير من الملح المتبقي ويحرق على ملعقة نيكل فإذا تكون فحم دل ذلك على وجود مادة عضوية، تستخلص المادة

الصلبة المتبقية بواسطة 25 ml كحول إيثيلي ساخن ثم يبخر الإيثانول وتحدد المادة المتبقية (ملح الحامض غير المتطاير).

ب) فصل المكونات القاعدية:

تستخلص الطبقة الإيثرية (س) التي فصلت في الخطوة (1) بواسطة 15 ml حمض هيدروكلوريك (5%) عدة مرات حتى تزال جميع المكونات القاعدية، تحفظ الطبقة الإيثرية الأخيرة (ص) للخطوة (3) أما الطبقة الحمضية المستخلصة فتغسل بواسطة 15–20 ml إيثر. يتم التخلص من الطبقة الإثيرية ويحول المستخلص الحمضي المغسول إلى قلوي بواسطة 15% محلول NaOH، فإذا كان هناك انفصال لمكونات قاعدية تستخلص بالإيثر ثم يبخر الإيثر وتحدد المادة المتبقية ويمكن التعرف على وجود قاعدة ذائبة مائياً من رائحة الأمونيا وتفصل من المحلول المتبقي بعد فصل القاعدة غير الذائبة مائياً بالإيثر وتقطير المحلول السائل طالما تأثيره قلوي على ورقة دوار الشمس، تحدد القاعدة.

ج) فصل المكونات المتعادلة:

لا تحتوي الطبقة الإيثرية (ص) في الخطوة (2) إلا على المواد المتعادلة وهي المجاميع ذات تصنيف الذائبية 5، 6، 7 كما في الجدول (5–1) تجفف بواسطة كبريتات الماغنسيوم اللامائية ثم يقطر الإيثر فإذا تبقى مادة من مواد متعادلة، تختبر ذوبانية جزء منه في H_2SO_4 مركز فإذا ذابت تصب ببطء وبحرص على ثلج فإذا انفصلت مادة تجمع وتختبر.

فصل مخلوط ذائب مائياً:

قد يكون المخلوط صلباً أو سائلاً، في حالة المخلوط السائل الذي يكون مائياً يختبر أولياً بتحديد ما إذا كان يحتوي على مذيب متطاير (ويتم ذلك كما في

الاختبارات الأولية للمخاليط)، يقطر 20 gm من المخلوط على حمام مائي حتى يتوقف مرور أي سائل ويحدد. أما المتبقي (ع) فيذاب في الماء ويحد كما سيأتي في المخلوط الصلب.

أ) التقطير من محلول حمضي وفصل المواد الحمضية المتطايرة والمتعادلة:

يذاب 6–10 gm من المخلوط الصلب أو الكمية نفسها من المادة المتبيقة (ع) السابقة الذكر في المخلوط السائل في 70 ml ماء، يحمض بمحلول 20% حمض كبريتيك وذلك لتحلل أملاح المكونات الحمضية، وللتأكد يزاد الحمض قليلاً حتى تحمر ورقة دوار الشمس (إذا انفصلت مادة غير ذائبة ترشح وتحدد)، يقطر محلول الحمض حتى التعكير أو حتى يكون تأثير المقطر حمضياً أو حتى 100 -150 ml من ناتج التقطير– لذلك يضاف ماء إلى دورق التقطير–تحفظ المادة (هـ) للخطوة (2)، أما السائل المقطر فربما يحتوي على مركبات متعادلة متطايرة، ففي حالة الأحماض والفينولات المتطايرة يضاف قليل من 15% محلول NaOH إلى السائل المقطر ويقطر مرة أخرى حتى يتوقف مرور سائل ويحفظ ناتج التقطير (هـ 1) لخطوة (4)، أما السائل القلوي المتبقي فيبرد ويحمض بواسطة حمض كبريتيك مخفف حتى احمرار ورقة زهرة دوار الشمس ثم يضاف زيادة من كربونات الصوديوم الهيدروجينية الصلبة، يستخلص محلول كربونات الصوديوم الهيدروجينية 20% إيثر (مرتين)، يزال الإيثر ثم يحدد. أما مستخلص كربونات الصوديوم الهيدروجينية فيحمض بحمض كبريتيك مخفف فإذا انفصل مكون حمضي يفصل بإضافة 20 ml إيثر فإذا كان الحمض شفاف يقطر ويجمع هذا الحمض المتطاير الذائب مائياً ثم يحدد.

ب) التقطير من محلول قلوي:

يعامل المحلول (هـ) المتبقي في دورق تقطير الحمض والمركبات المتعادلة المتطايرة مع 15% محلول هيدروكسيد صوديوم حتى القلوية فإذا انفصلت مادة

صلبة ترشح وتحدد. أما المحلول فيقطر حتى انقطاع مرور القاعدة المتطايرة (يمكن تحديد المدة بعدم وجود تعكير أو عدم حدوث تأثير قلوي، كما يمكن التعرف على رائحة القاعدة الذائبة مائياً) يمكن زيادة ماء إذا أصبح المحلول مركزاً في أثناء التقطير–يحفظ المحلول المتبقي في دورق التقطير (و) للخطوة (3) إذا كانت القاعدة غير ذائبة مائياً بواسطة فنل أيزوثيو – سيانات – ومن الأفضل تركيز القواعد بإعادة تقطيرها وجمع النصف الأول من التقطير.

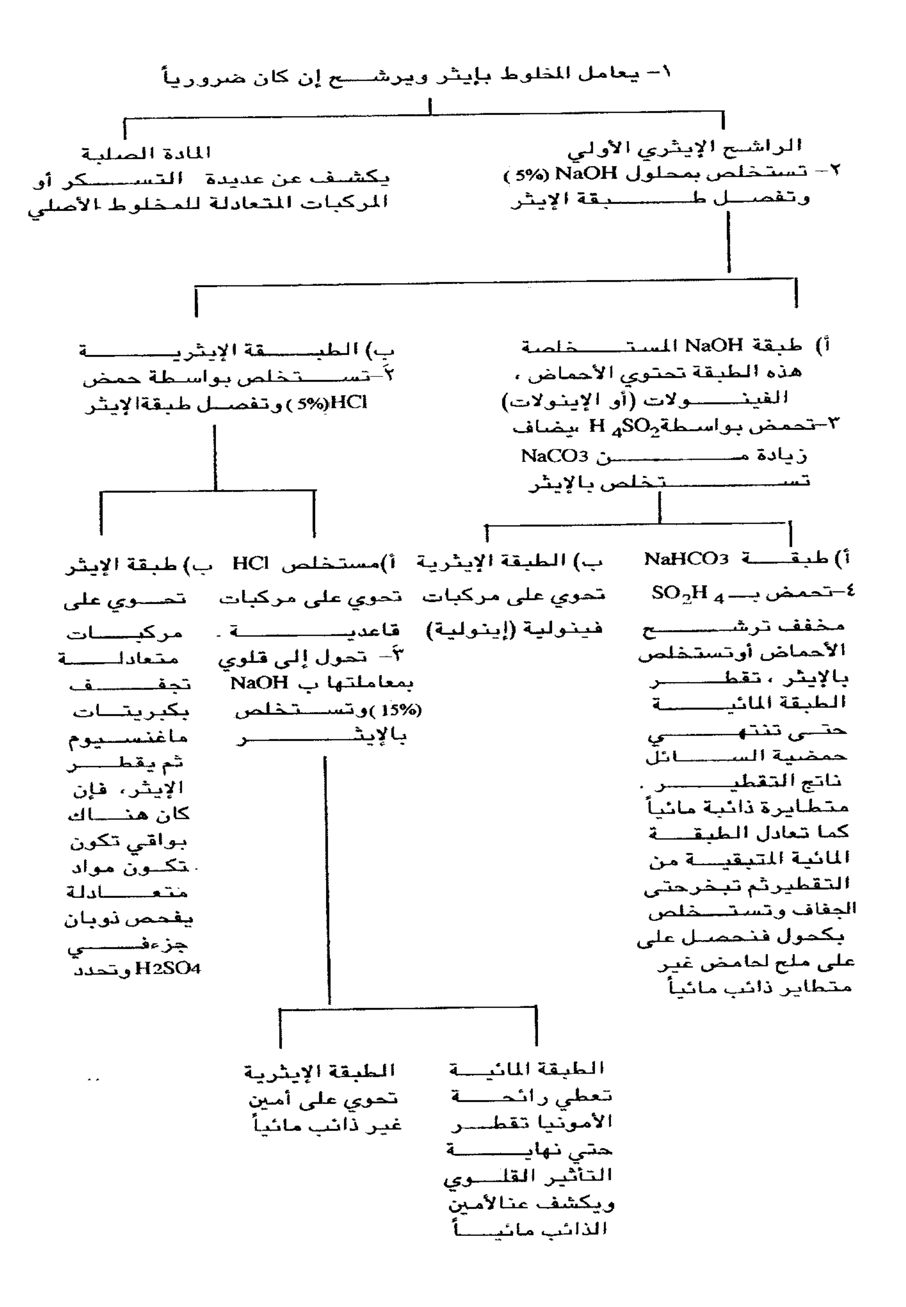
جـ) المركبات غير المتطايرة بالتبخير:

قد يحتوي المحلول القلوي (و) المتبقي في دورق التقطير من الخطوة (2) على مركبات حمضية قاعدية أو متعادلة غير متطايرة ذائبة مائياً، يضاف إليه حمض كبريتيك مخفف حتى تحمر ورقة زهرة دوار الشمس، ثم يبخر حتى الجفاف، وتستخلص المادة الصلبة المتبقية بواسطة إيثانول ساخن، وينتهي الاستخلاص عندما تكون الأملاح غير الذائبة فحماً على ملعقة معدنية بعد تسخينها على لهب بنزن، يبخر الكحول إلى الجفاف وتحدد المادة المتبقية.

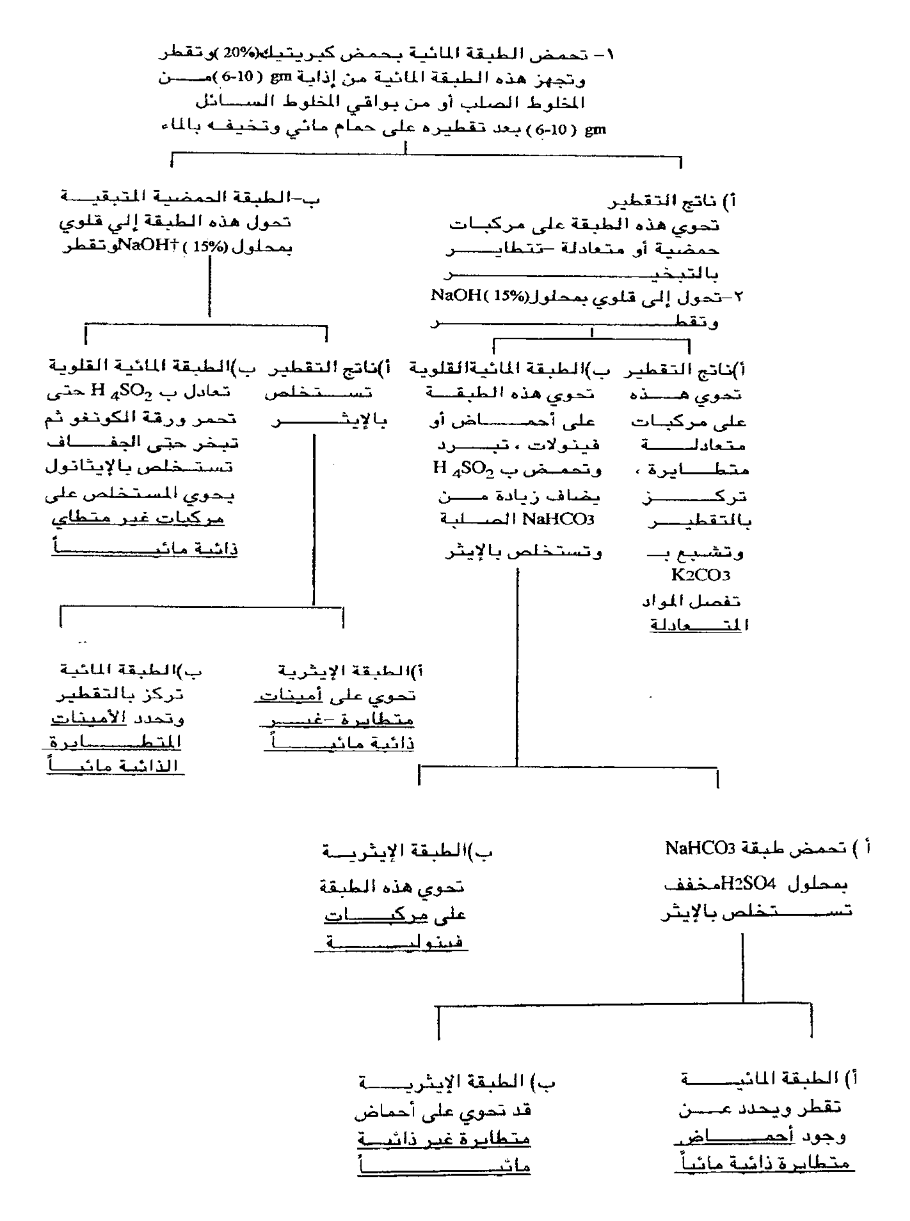
د) المكونات المتعادلة غير المتطايرة بالتبخير:

يركز المحلول (هـ 1) المتبقي من الخطة الأولى يحوي مواد متعادلة–ذائبة مائياً بتقطيره حتى ثلث حجمه الأصلي، فإذا كان بالإمكان إجراء استخلاص ملحي للمركبات المتعادلة للمقطر وذلك بتشبيعه بكربونات البوتاسيوم الصلبة، فإذا انفصلت طبقة المكونات المتعادلة تزال هذه الطبقة العليا التي تحوي على ماء كثير، تضاف كربونات بوتاسيوم لا مائية، فإذا تكونت طبقة مائية أخرى تفصل الطبقة العليا وتحدد المواد المتعادلة.

مخطط (5 – 1): الفصل العام لمخلوط غير ذائب مائياً



مخطط (5 – 2) الفصل العام لمخلوط ذائب مائياً



تقرير عملي (6)

التحليل الوصفي للمخاليط العضوية

تمرين (1):

سجلي الملاحظة لكل تجربة من التجارب الأولية للتعرف على المخاليط1، 2، 3، 4

المخلوط	النتيجة			
	1	2	3	4
الاختبارات الأولية				
الرائحة				
اللون				
اللزوجة				
الذوبان				
احتوائه على المادة.				
سلوكه في أثناء التقطير				
اختبار المعادن				
اختبار				

تمرين (2):

من استنتاج تجربة (1) سجل نوع المخلوط في الجدول الآتي ثم افصل مكونات كل مخلوط حسب الإستراتيجية المتبعة لكل نوع وسجل الملاحظات في الجدول التالي.

المخلوط	1	2	3	4
نوعه				

فصل المخلوط:

التجربة	الملاحظة	الاستنتاج

الفصل السابع

كيمياء الحلقيات غير المتجانسة والكيمياء التطبيقية

- تحضير الحلقيات غير المتجانسة.
- الكيمياء التطبيقية.



الفصل السابع
كيمياء الحلقيات غير المتجانسة والكيمياء التطبيقية

الحلقيات غير المتجانسة:

تحضير البيرولات Pyrrols:

يعد تفاعل نور Knorr من أكثر الطرق استخداماً لتحضير البيرول، ويعتمد هذا التفاعل على تكاثف الأمونيا أو الأمين الأولي مع المركبات الكربونيلية التي تحتوي على مجموعة مثيلين نشطة، ومن هذه الطرق:

تحضير 3,5–ثنائي إيثوكسي كربونيل–2,4–ثنائي مثيل بيرول

3,5-Dimethoxycarbonyl-2,4-dimethylpyrrol

تتطلب هذه الطريقة تحضير الأمين الأولي من تفاعل إيثيل أسيتو- الخلات مع حمض النيتروز، ثم اختزال الناتج، يتفاعل الأمين الأولي مع جزيء آخر من إثيل أسيتوالخلات ليتكون البيرول.

$$\begin{matrix} H_3C\text{-}C{=}O \\ | \\ C_2H_5O_2C\text{-}CH_2 \end{matrix} \xrightarrow[-H_2O]{HNO_2} \begin{matrix} H_3C\text{-}C{=}O \\ | \\ C_2H_5O_2C\text{-}C = NOH \end{matrix} \xrightarrow{Zn/HOAc} \begin{matrix} H_3C\text{-}C{=}O \\ | \\ C_2H_5O_2C\text{-}CHNH_2 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} H_3C\text{-}C{=}O \\ | \\ C_2H_5O_2C\text{-}CHNH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} H_2C\text{-}CO_2C_2H_5 \\ | \\ O{=}C\text{-}CH_3 \end{matrix} \longrightarrow$$

(pyrrole ring: 3-H_3C, 4-$CO_2C_2H_5$, 2-$C_2H_5O_2C$, 5-CH_3, N–H)

3.5– ثنائي إيثوكسي كربونيل – 4.2– ثنائي مثيل بيرول

3,5-Diethoxycarbonyl-2,4-dimethylpyrrol

الكيماويات:	الأدوات المستخدمة:
19.5 gm (19 ml ، 0.15 مول) أسيتو خلات الإيثل. 60 ml حمض الخليك. 5.2 gm نتريت الصوديوم. 10 gm مسحوق الزنك. ماء–ثلج–ملح خشن.	دورق مستدير القاع سعة 1L ذو ثلاث فتحات سدادة، كأس صغير، مخبار مدرج، مكثف، قمع تنقيط، مقلب، ترمومتر

الطريقة:

يجهز دورق ذو ثلاث فتحات بحيث يثبت عليه قمع التنقيط ومقلب وترمومتر ويوضع في الدورق 19.5 gm (19 ml ، 0.15 مول) من إيثيل–أسيتوخلات و45 ml حمض الخليك الثلجي يبرد الدورق في حمام ثلج–ملح إلى درجة 5 ° م، يضاف محلول بارد من نتريت الصوديوم (5.2 gm في 7.5 ml ماء) قطرة قطرة بالتدريج والتقليب مع الاحتفاظ بدرجة الحرارة بين 5–7° م (حوالي 30 دقيقة) ثم يقلب الخليط مدة 30 دقيقة إضافية ثم يترك 4 ساعات عند درجة حرارة الغرفة، يستبدل قمع التنقيط بمكثف والترمومتر بسدادة ثم يقلب الخليط جيداً، يضاف 1 gm (15 مول) من مسحوق الزنك من الفتحة ذات السدادة على أن تكون الإضافة تدريجية (1 gm في المرة الواحدة) وقد يحتاج الأمر تبريد الدورق عند ارتفاع الحرارة في الحمام الثلجي وبفوطة توضع حوال الدورق عند شدة التفاعل وهكذا حتى استكمال كمية الزنك (قد يستغرق ذلك 45 دقيقة). يسخن الدورق بعد ذلك حتى الغليان مدة ساعة وإذا حدث تكتل المواد مما يصعب عملية التقليب تضاف كمية من حمض الخليك بعد انتهاء فترة التسخين تصب المحتويات في كأس يحوي على 700 ml ماء مع الحرص بحيث لا ينزل الزنك مع المحتويات، يقلب مع الماء، يغسل الزنك المتبقي

مرتين بحوالي 15 ml حمض الخليك ويصب الغسيل على خليط الماء مع إبقاء الزنك في الكأس ويترك الخليط مدة 15 ساعة ثم يرشح الناتج في قمع بوخنر ويغسل مرتين بالماء ويجفف في الهواء. يبلور من الإيثانول 95%. تحسب النسبة المئوية للناتج وتقاس درجة الانصهار.

تحضير البيرازولات PYRAZOLES :

يستخدم تفاعل نور (Knorr) أيضاً في تحضير البيرازول ومشتقاته، ويعتمد على تكاثف مركبات 1.3–ثنائي الكربونيل مع الهيدرازينات ليعطي بيرازولات مستبدلة.

$$H_2C(COR̄)-C(=O)-R + HN(R̿)-NH_2 \longrightarrow \text{pyrazole (1-}\bar{\bar{R}}\text{, 3-}\bar{R}\text{, 5-R)}$$

تحضير 5.3– ثنائي مثيل بيرازول Prepartion of 3,5-Dimethylpyrazol:

$$H_2C(COCH_3)-C(=O)-CH_3 + H_2N-NH_2 \longrightarrow \text{3,5-dimethylpyrazole (N-H)}$$

أستيل أسيتون
Acetylacetone

5.3 – ثنائي مثيل بيرازول
3,5-Dimethylpyrazole

الكيماويات	الأدوات المستخدمة
6.5 gm (0.5 مول) كبريتات الهيدرازين.	دورق مستدير القاع ذو ثلاث
40 ml محلول(2.5 NaOH مولار)	فتحات سعة 500 ml، قمع
3 gm (5.2ml، 0.05 مول) أستيل أسيتون.	فصل، ترمومتر، مقلب، قمع

إيثر، كلوريد صوديوم، كربونات بوتاسيوم لامائية، حمام ثلجي.	تنقيط.

الطريقة:

في دورق مستدير القاع سعة 500 ml يذاب 6.5 gm كبريتات الهيدرازين في 40 ml محلول (2.5 مولار) هيدروكسيد الصوديوم يثبت على إحدى الفتحات ترمومتر والثانية مقلب والثالثة قمع تنقيط، يوضع الدورق في حمام ثلجي حتى تصل درجة الحرارة إلى 15°م، يضاف أستيل – أسيتون بالتدريج من قمع التنقيط مع التقليب والاحتفاظ بدرجة الحرارة عند الإذابة أي أملاح عضوية موجودة ثم تنقل المحتويات إلى قمع الفصل، تستخلص الطبقة المائية ويعاد استخلاصها بأربع أجزاء من الإيثر كل جزء ترج مع 20 ml، تجمع الطبقة الإيثرية ثم تغسل بواسطة محلول مشبع من كلوريد الصوديوم وتجفف بإمرارها على كربونات البوتاسيوم اللامائي يتم التخلص من الإيثر بالمبخر الدوار، يتبقى الناتج على هيئة مادة صفراء حيث تبلور بواسطة 8 ml بتروليوم إيثر 80–100°م. تقاس درجة الانصهار وتحدد نسبة الناتج.

تحضير 3– مثيل – 1 – فنل بيرازول – 5 أون.

Preraration of 3-Methyl-1-phenylpyrazol-5-one

$$H_2C(COCH_3)-C(=O)-OC_2H_5 \quad + \quad C_6H_5HN-NH_2 \longrightarrow \text{3-Methyl-1-phenylpyrazol-5-one}$$

إثيل أسيتو خلات	فنل هيدرازن	3 – مثيل –1– فنل بيرازول– 5 – أون
Ethyl acetoacetate	**Phenylhydrazine**	**3-Methyl-1-phenylpyrazol-5-one**

الكيماويات	الأدوات المستخدمة
5 gm (4.9 ml، 0.38 مول).	طبق تبخير، ساق زجاجية.
إيثل أسيتوخلات	حمام مائي.
4 gm (3.7 ml، 0.37 مول).	
فنيل هيدرازين.	

الطريقة:

(تجرى التجارب في دولاب ساحب للغازات).

في طبق تبخير واسع يخلط 5 gm (4.9 ml، 0.38 مول) إيثل أسيتو- خلات مع 4 gm (3.7 ml، 0.037 مول) فنيل هيدرازين، يسخن الخليط على حمام مائي مدة ساعتين ويقلب من وقت لآخر بواسطة ساق زجاجية، يترك هذا الناتج البني الثقيل ليبرد بعض الوقت ثم يضاف 100 ml إيثر ويقلب الخليط جيداً حيث تتجمد المادة اللزجة (عدة دقائق)، ترشح المادة في قمع بوخنر وتغسل بالإيثر لإزالة الشوائب يبلور من ماء ساخن أو خليط متساوي من الإيثانول والماء. تسجل درجة الانصهار.

تحضير الإندولات Indoles:

تحضر حلقة الأندول بطريقة فيشر Fischer مرحلتين، المرحلة الأولى تتضمن تفاعل فنيل هيدرازين مع الألدهيد أو الكيتون في وجود حافز حمضي (عادة كلوريد الزنك) ويتكون الهيدرازون. المرحلة الثانية وتتضمن غلق حلقة البيرول.

تحضير 4، 3، 2، 1–رابع هيدروكربازول.

Preparation of 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol

ويتم ذلك على مرحلتين، تتضمن الأولى تحضير أستوفنون فنل هيدرازون والمرحلة الثانية يتم فيها تكوين حلقة البيرول.

NHNH$_2$ + O → NHN

NHN → N H

هكسانون حلقي فنل هيدرازون

Cyclohexanone phenyl hydrazone

1، 2، 3، 4- رابع هيدروكربازول

1,2,3,4-Tetrahydrocarbazole

الكيماويات	الأدوات المستخدمة
6 ml هكسانون حلقي 30 ml حمض خليك ثلجي. كحول إيثيلي.	دورق مستدير القاع ذو فتحتين. قمع بوخنر، مضخة مائية، حمام ثلجي، حمام بخار.

الطريقة:

يسخن مخلوط من 6 ml هكسانون حلقي، 30 ml حمض خليك ثلجي في دورق مستدير القاع سعة 250 ml مثبت عليه مكثف على حمام بخار، يضاف 5 ml فنل هيدرازين ببطء من قمع التنقيط، يستمر في التسخين والتقليب مدة 30 دقيقة، يبرد الدورق على حمام ثلج مع استمرار التبريد حتى درجة صفر ° م، يرشح الناتج المتكون في قمع بوخنر يغسل بقليل من الماء، ثم بالايثانول ويجفف ثم يبلور من الكحول. تسجل درجة الانصهار.

ملاحظة:

يراعى الحرص من تناول فنل هيدرازين للتأثير الضار، ولذا يتم إجراء التجربة في دولاب سحب الغازات.

الثيازولات Thiazoles:

تحضير 2 – أمينو – 4 – مثيل 1، 3 – ثيازول

Preparation of 2-Amino -4-methyl-1,3-thiazole

$$ClCH_2-CO-CH_3 + S=C(NH_2)_2 \longrightarrow$$ 2-Amino-4-methyl-1,3-thiazole

2 – أمينو – 4 – مثيل 1, 3 – ثيازول

2-Amino-4-methyl-1,3-thiazole

الكيماويات	الأدوات المستخدمة
7.6 ml (0.1 مول) ثيويوريا 9.25 gm (8 ml، 0.1 مول) كلورو أسيتون، ماء إيثر	دورق سعة 100 ml مستدير القاع ذو ثلاث فتحات قمع تنقيط، مكثف، مقلب، قمع فصل.

الطريقة:

في دورق سعة 100 ml مستدير القاع ذو ثلاث فتحات، يوضع مخلوط مكون من 7.6 ml (0.1 مول) ثيويوريا في 20 ml مع وضع مقلب في إحدى فتحات الدورق وكذلك قمع تنقيط في الفتحة الثانية والثالثة يثبت بها مكثف، يضاف 9.25 gm (8 ml، 0.1 مول) من كلورو أسيتون على مدى 30 دقيقة، يلحظ ذوبان الثيويوريا مع استمرار التفاعل وارتفاع درجة مخلوط التفاعل، يسخن المخلوط مدة ساعتان بعد تبريد المحتويات إلى قمع فصل ويضاف قليل من الماء المثلج، تفصل الطبقة الزيتية العليا وتستخلص بقية المادة من الطبقة المائية بالإيثر (20ml ثلاث مرات). تجفف الطبقة الزيتية ومستخلص الإيثر بواسطة كبريتات الصوديوم ويتم التخلص من الإيثر بجهاز المبخر الدوار، تقطر المادة الزيتية ويجمع الناتج عند 130–133°م /

18 mm زئبق حيث تتصلب بالتبريد في الثلج. تقاس درجة الانصهار وتحسب النسبة المئوية للناتج.

كينوكساليناث Quinoxalines

يتكون الآزو ميثين من تفاعل الأمين الأولي مع مركب كربونيلي (قاعدة شيف Schiff base) وكمثال على ذلك هو تكاثف البنزالدهيد مع الأنيلين

$$PhCHO + PhNH_2 \longrightarrow PhCH = NPH + H_2O$$

وهذا التفاعل هام، حيث يستخدم في تحضير المركبات الحلقية غير المتجانسة مثل تحويل أورثو–أمينو سينامالدهيد o-Aminocinnamaldehyde إلى الكينولين.

CHO, NH_2 ⟶ N + H_2O

وفي هذه التجربة تطبيق لهذا النوع من التفاعل وهو تكاثف مركب 2.1– ثنائي الكربونيل 1,2-dicarbonyl مثل البنزل مع أورثو – ثنائي – أمين o-phenylenediamine ليتكون كينوكسالين quinoxaline.

تحضير 2.3– ثنائي فنل كينوكسالين.

Preparation of 2,3-diphenylquinoxaline

NH_2, NH_2 + O=C–Ph, O=C–Ph ⟶ N, Ph, N, Ph + $2\ H_2O$

2 ,3- ثنائي فنل كينوكسالين

2,3-Diphenylquinoxaline

الكيماويات	الأدوات المستخدمة
2.1 gm (0.01 مول) بنزل	دورق سعة 100 ml

كحول إيثيلي 95% 30 ml	دورق سعة250 ml
0.1 gm (0.09 مول)	مخبار مدرج
أورثو–فنيلين ثنائي أمين	

الطريقة:

في دورق سـعة 100 ml يـذاب 2.1 gm (0.01) مـول مـن البنـزل في 95% 30 ml إيثـانول وفي دورق آخـر 0.1 gm (0.09 مـول) أورثـوفنلين ثـائي الأمـين o-phenylenediamine في 95% 10 ml إيثانول–قد يلـزم الأمـر تسخين المواد على حمام مائي لإذابتها، تخلط المحلولان وتدفأ على حمام بخار مدة ساعة واحدة ثم تبرد على حمام ثلجي وتفصل البلورات بالترشيح وتبلور بواسطة 25 ml (95% إيثانول. تسجل درجة الانصهار وتحسب النسبة المئوية للناتج.

الكيمياء التطبيقية:

تحضير الصابون Preparation of soap:

يتم في هذه التجربة تحضير عينة صابون باستخدام دهن حيواني، فالدهون الحيوانية والزيوت النباتية إسترا لأحماض كربوكسيلية ذات وزن جزيئي عال وجليسرول وتعرف كيميائياً بالجليسريدات.

$$\begin{array}{l} H_2C-COOR \\ HC-COO\bar{R} \\ H_2C-COO\bar{\bar{R}} \end{array} + 3\,NaOH \longrightarrow \begin{array}{l} H_2C-OH \\ HC-OH \\ H_2C-OH \end{array} + \begin{array}{l} Na-COOR \\ Na-COO\bar{R} \\ Na-COO\bar{\bar{R}} \end{array}$$

ثلاثي جليسرايد Triglyceraide — جليسرول Glycerol — صابون Soap

يحضر الصابون من هذه الجليسريدات بتأثير NaOH عليها (عملية التصبن) وتتحدد صفات الصابون الناتج حسب طول السلسلة الهيدروكربونية وعدد الروابط الثنائية في الحمض الكربوكسيلي (R, R', R") للدهن أو الزيت، فالصابون المتكون من الحمض ذي السلسلة الطويلة يكون أقسى وأقل ذوبانية حيث تقل ذوبانيته بزيادة طول السلسلة الهيدروكربونية.

$CH_3(CH_2)_2COOH$ — حمض ميرستيك

$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)7COOH$ — حمض أولييك

CH3 (CH2)4COOH — حمض بالمتيك

الكيماويات	الأدوات المستخدمة
20 ml إيثانول 10 gm هيدروكسيد الصوديوم 50 gm كلوريد الصوديوم. 10 gm دهن أو زيت.	2 كأس سعة 500 ml مخبار مدرج، ساق زجاجية، مقلب مغناطيسي.

الطريقة:

1. يحضر محلول مكون من 10 gm هيدروكسيد صوديوم في 10 ml ماء 8 ml إيثانول.
2. يوضع 10 gm دهن أو زيت في كأس سعته 250 ml ويضاف إليه محلول NaOH السابق.
3. يسخن المخلوط السابق على حمام بخاري مدة 30 دقيقة على الأقل وفي الوقت نفسه يحضر محلول آخر من (1:1) إيثانول وماء، يضاف هذا إلى المخلوط

السابق على فترات في أثناء التسخين؛ وذلك لمنع انتفاخ أو تكتل المخلوط كما يراعى التقليب.

4. يجهز محلول مكون 50 gm كلوريد الصوديوم في 150 ml ماء سعة 40 ml ويصب بسرعة على المحلول الأول مع التقليب عدة دقائق ثم يبرد بواسطة حمام ثلج حتى يصل إلى درجة حرارة الغرفة، يجمع الصابون بالترشيح ويغسل بكمية من الماء المثلج ويترك ليجف.

اختبار التصبن:

يحضر محلول الصابون وذلك بإذابة 0.15 gm منه في 10 ml ماء مقطر ويوضع في دورق مخروطي ويغطى بسدادة مطاطية ويرج بشدة مدة 15 ثانية، يترك المحلول جانباً مدة 30 ثانية ويقاس مدى ارتفاع الفقاعات، يضاف 4% محلول كلوريد الكالسيوم ويرج بشدة مرة أخرى مدة 15 ثانية ويترك جانباً مدة 30 ثانية ثم يقاس مدى تأثير كلوريد الكالسيوم على مستوى الفقاعات.

تحضير الصبغات وصباغة النسيج Synthetic Dyes and textile dying:

تحضير صبغة البرتقالي II:

(Prepaeatipn of Orang II (β–Naphthol orange

$$Na^{+}\,^{-}O_3S-C_6H_4-NH_2 \xrightarrow{NaNO_2/HCl} {}^{-}O_3S-C_6H_4-\overset{+}{N}{\equiv}N$$

$${}^{-}O_3S-C_6H_4-\overset{+}{N}{\equiv}N \xrightarrow{NaOH} {}^{-}O_3S-C_6H_4-N{=}N-C_{10}H_6(OH)$$

الكيماويات	الأدوات المستخدمة
10.5gm (0.5mol) حمض سلفانيليك	دورق مخروطي سعة 250 ml
3.7gm (0.059mol) نتريت صوديوم	دورق مخروطي سعة 100 ml
2.65 gm (0.025 mol) كربونات صوديوم لا مائية.	مخبار مدرج، 2 كاس سعة 500 ml
10.5ml حمض هيدروكلوريك مركز.	
7.2 gm (0.04 mol) بيتا- نافثول.	
7.6gm 30% هيدروكسيد الصوديوم	

الطريقة:

يحضر محلول مكون من 10.5 gm (0.5 mol) حمض سلفانيليك في 100 ml ماء في دورق مخروطي سعة 250 ml، يضاف 2.65 gm (0.025 mol) كربونات صوديوم لا مائية ويدفأ حتى يتكون لون رائق يتم التخلص من الأنيلين الذي قد يكون موجود في السلفانيليك.

يبرد ويرشح ثم يبرد الرشيح في الثلج حتى 5°C ويضاف 3.7 gm (0.095 mol) من محلول نتريت صوديوم في 10 ml ماء، يضاف المحلول الناتج ببطء مع التقليب إلى كأس يحتوي 10.5 ml حمض هيدروكلوريك مركز و60gm ثلج مجروش ويتم التأكد من تمام الدستزة باختباره بورقة نشا مبللة بيوديد البوتاسيوم.

في هذه الأثناء يحضر محلول مكون من 7.2 gm (0.04 mol) بيتا - نافثول مذاب في 100 ml ماء ويحتوي على 7.6 gm 30% هيدروكسيد الصوديوم ويقلب حتى يتم الحصول على محلول رائق حيث يبرد في حمام ثلجي حتى °C صفر.

يضاف معلق الدستزة الأول على الثاني مع ملاحظة الاحتفاظ بدرجة الحرارة صفر - 5°C بعد ساعة يترك عند درجة حرارة الغرفة ثم يسخن ببطء ويعامل المحلول الساخن

بواسطة 25gm كلوريد الصوديوم بالتدريج، يرشح الراسب ثم يجفف عند 100 °C ويحصل على راسب يستخدم في صباغة الصوف. تحسب النسبة المئوية لناتج الصبغة.

صباغة الصوف والقطن والحرير:

الأدوات: قطعة من صوف أخرى حرير وقطعة من القطن بطول 50 cm، 1 gm من الصبغة، 10 ml 10% ملح جلوبر Glauber's salt (Na2SO4)، 1ml حمض الخليك، 10 ml 10% ثاني كرومات الصوديوم، 50ml محلول Na2S2O4، 4 كأس زجاجي سعة 500 ml.

الصباغة: تجهز أربع قطع من الصوف والحرير والقطن ويحتفظ بقطعة صغيرة من كل منها للمقارنة بعد الصباغة. توضع القطع الثلاث من كل نوع في 200 ml ماء (درجة حرارته 50 °C) في كأس، ترفع بعد نقعها ويضاف إليها محلول الصبغة [1 gm و10 ml 10% ملح جلوبر و1 ml حمض خليك] تسخن القطع في المخلوط السابق مدة 10 دقائق ثم ترفع وتغسل جيداً ثم بلطب بواسطة الصابون، تشطف بالماء وتجفف. يحتفظ بواحدة من كل نوع من القطعتين المتبقيتين من كل نوع فيجرى لها الآتي:

تغمس إحداها في 200 ml ماء يحوي 10 ml 10% ثاني كرومات الصوديوم وتغلى مدة 10 دقائق ثم ترفع وتغسل وتجفف بين ورقتي ترشيح، وتغلى القطعة االأخرى مدة 5 دقائق في محلول 100 ml ماء و50 ml محلول Na2S2O2 ثم تغسل جيداً. ترتب القطع وتقارن.

قطعة مصبوغة بالبرتقالي II	قطعة غير مصبوغة
قطعة مصبوغة معاملة بثاني كرومات البوتاسيوم	قطعة مصبوغة معاملة محلول Na2S2O4

مخطط (7-1)

تأثير الأحماض والقواعد على القطن والصوف والحرير.

يحضر محلول من حمض الكبريتيك؛ وذلك بإضافة 14ml من الحمض المركز إلى 20mlماء بحذر ويقلب. توضع قطعة من الصوف والحرير والقطن في محلول الحامض الساخن وتترك القطع في الحامض حوالي 10 ثواني ثم يخفف الحامض بواسطة الماء ثم يصب السائل وتغسل القطع بالماء يلاحظ أي القطع تأثرت بالحامض. توضع القطع في 30ml محلول هيدروكسيد الصوديوم 1% ويسخن جيداً، يصب السائل ويغسل بالماء ثم بحمض هيدروكلوريك مخفف بالماء ويلاحظ أي القطع تأثرت بالقلوي.

تطبيق لعملية الصباغة:

محلول (1)

يوضع 1.3 gm بارا - نيترو أنيلين (p-nitroaniline) و25 ml ماء، 5 ml حمض هيدروكلوريك 10% في كأس صغير، يسخن المحلول حتى يذوب معظم النتروأنيلين (تضاف زيادة من الحمض إذا لزم الأمر يبرد الحلول حتى درجة 5 °C في حمام ثلجي ثم يضاف محلول نتريت صوديوم (0.7 gm ملح في 10 m ماء) مرة واحدة ويقلب المخلوط جيداً مع الاحتفاظ بدرجة الحرارة عند أقل من 5 °C فإذا كان المحلول غير صاف يرشح وهو بارد ويحفظ الرشيح في حمام ثلجي.

محلول (2)

يوضع 0.5 gm بيتا—نافثول β-naphthol في كأس صغير يحوي 100 ml ماء ساخناً ويقلب، ثم يضاف 10% هيدروكسيد الصوديوم قطرة قطرة حتى يذوب معظم الفينول مع ملاحظة عدم إضافة كمية كبيرة من القلوي حتى لا يؤثر على القطن. توضع قطعة من القطن في المحلول (2) مدة 2–3 دقائق ثم ترفع وتجفف بين

ورقتي ترشيح. يخفف المحلول (1) بواسطة 100 ml ماءً بارداً وتوضع فيه قطعة القطن السابقة ثم ترفع بعد دقائق وتشطف بالماء وتلاحظ النتيجة. توضع قطعة من الصوف في المحلول (2) مدة دقيقتين ثم ترفع وتجفف بين ورقتي ترشيح، تغمس في المحلول (1) عدة دقائق ثم ترفع وتشطف جيداً وتلاحظ النتيجة. وهكذا تتم عملية الصباغة على باقي القطع. يخلط محلول (1) و(2) ثم يقسم المخلوط (صبغة الآزو) إلى جزأين ويجرى الآتي:

يضاف إلى أحد الجزأين حمض كبريتيك ليصبح حمضياً وتغمس قطعة الصوف، القطن، البولي إستر في حمام الصبغة الساخن مدة 5 دقائق. ترفع العينة وتشطف جيداً.

البوليمرات Polymers:

البوليمرات مركبات ذات وزن جزيئي كبير جداً؛ لأنه يتكون من عدد كبير من الوحدات المتكررة تتكون من ارتباط المونوميرات.

- (M) n -

M هي الوحدات المتكررة (المونمر) وn عدد الوحات المتكررة، كما يطلق على العدد بدرجة البلمرة، وتطلق البلمرة على عملية تكوين البوليمر من المونوميرات، يضاف المقطع بولي (Poly) قبل اسم المونمر للدلالة على البوليمر. تصنف البوليمرات إلى بوليمرات متسلسلة أو خطوية.

تحضير بعض البوليمرات:

تحضير النايلون Nylon 6-6

هذا البوليمر أحد الأمثلة على البلمرة الخطوية (التكاثفية).

NClCO (CH2)4COCl + nH2N (CH2)6NH2

$\longrightarrow$ -[CO (CH2) 4CONH (CH2)6NH]- + nH2O + nNaCl

نايلون 6 – 6

Naylon 6 - 6

الكيماويات:

2 ml (0.25 mol) محلول كلوريد الأدبيك في الهكسان.

2 ml (0.5 mol) محلول سداسي إيثيلين–ثنائي الأمين.

الطريقة:

يجهز كأسان 10 ml يوضع في أحدهما 2 ml من محلول كلوريد الأديبك وفي الثاني 2 ml محلول سداسي مثيلين–ثنائي الأمين. تصب بحذر محتويات الكأس الأول على الكأس الثاني. يلاحظ تكون طبقة رقيقة بين سطحي المحلولين، ترفع هذه الطبقة بواسطة ساق زجاجية فيلاحظ أن البوليمر يرتفع بشكل حبل، يغسل البوليمر بالماء ثم بالأسيتون (50%)، يترك ليجف في الهواء، يسحب البوليمر إلى ألياف وذلك بتدفئته على ساعة زجاجية ثم يسحب من خلال ثقوب صفيحة زجاجية مثقبة.

بلمرة الفينول – فورمالدهيد (الباكليت) Polymerization of Phenol- Formaldehyde (Bakelite).

في هذه التجربة تتم البلمرة بين الفينول والفورمالدهيد بمكانيكية التكاثف، ويعرف الناتج باسم الباكليت. وهي مادة راتنجية قوية تستخدم كمقابض للآلات القاطعة القوية. فعندما يسخن الفينول مدة قصيرة مع أكثر (قليلاً) من مكافئ من الفورمالدهيد وفي وجود الأمونيا يتم الحصول على راتنج ذو

درجة انصهار منخفضة يذوب في المذيبات العضوية؛ لأنه يأخذ الشكل المستقيم في تركيبه ولكن عند تسخينه مع زيادة من الفورمالدهيد يعطي راتنجاً متفرعاً غير ذائب يسمى الباكليت.

OH + HCHO ⟶ OH OH + OH OH ⟶ OH OH O H O H

HCHO Δ ⟶ OH HO OH OH OH OH OH OH OH OH OH

الكيماويات:

7gm فينول.

20 ml 40% فورمالدهيد.

محلول أمونيا.

20 ml محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم.

حمض الخليك.

الطريقة:

1. في دورق مستدير القاع يوضع 7 gm فينول، 20 ml محلول فورمالدهيد 40% و3–4 ml محلول أمونيا، ويثبت مكثف ثم يسخن مدة 4–5 ساعات.

2. يترك عدة دقائق ليبرد ثم تصب الطبقة المائية الصافية العليا أما الطبقة السفلى التي تكون لزجة وغير صافية (حوالي 5–6 ml) فتجرى عليها إحدى الطريقتين الآتيتين:

أ- تصب هذه الطبقة اللزجة في أنبوبة اختبار ويضاف إليها 1ml محلول هيدروكسيد الصوديوم (20%) ويخلط جيداً، ثم يضاف عليها زيادة 2ml من القلوي، تسخن حتى يلاحظ ظهور فقاعات، توضع في فرن تجفيف درجة حرارته 80–85 °C مدة طويلة، فتكون النتيجة الحصول على مادة شفافة يتراوح لونها من الأصفر إلى البرتقالي حيث تكسر الأنبوبة ويحصل على الراتنج.

ب- أيضاً تصب المادة اللزجة في أنبوبة اختبار ولكن يضاف إليها 1ml حمض الخليك، ويخلط جيداً فنحصل على راتنج غير شفاف، يسخن عند درجة 60-65 مدة نصف ساعة في كأس يحوي على ماء دافئ للحصول على راتنج شفاف، توضع الأنبوبة بعد ذلك في فرن درجة حرارته 80–85 °C مدة طويلة، تكسر الأنبوبة فنحصل على قضيب من الراتنج.

3. اختبارات على العينة: تؤخذ خمس عينات مجهولة أ، ب، ج، د، هـ عينتان منها بوليمر والباقي مركبات عضوية عادية، تسجل النتائج في جدول حسب درجة الانصهار أو درجة الليونة.

المادة / درجة	أ	ب	ج	د	هـ
مادة ذات وزن جزيئي منخفض					
مادة ذات وزن جزيئي مرتفع					

1. اختبار الإذابة للبوليمر: لا تذوب البوليمرات الخطية بسرعة كما هو بل تنتفخ قبل الإذابة التامة، حيث تمتص كمية كبيرة من المذيب ثم تذوب.

الاختبار: تستخدم خمس عينات، اثنتان منها بوليمرات والباقي مركبات عضوية عادية ويلاحظ مدى ذائبيتها ثم تسجل النتائج في جدول كما سبق.

2. اختبار تأثير الحرارة على البوليمر: يختلف تأثير الحرارة بين أنواع البوليمرات المطاوعة للحرارة Thermoplastic والبوليمرات المتصلدة حرارياً Thermosetting، حيث يلين النوع الأول باستخدام الحرارة ثم ينصهر بينما لاينصهر النوع الثاني.

الاختبار: تؤخذ عينتان من البوليمر إحداهما من النوع المطاوع مثل بولي إيثلين (Polyethylene) أو بولي كلوريد الفاينيل (poly (vinylchloride والعينة الأخرى من النوع الثاني مثل المطاط المقسى (vulcanized rubber) ويلاحظ تأثير رفع درجة الحرارة عليها ويدون الاستنتاج.

3. تحضير فيلم من البوليمر: من الصفات المميزة للبوليمر تكوينه فيلماً رقيقاً.

الاختبار: يحضر محلول 1% من بولي السترين (polystyrene) أو من بولي مثاأكريلات ((poly (methylmethacrylate) في البنزين، يقلب المحلول على طبق بتري ويترك ليجف في الهواء إلى الجلسة العملية التالية. يرفع بعد ذلك الفيلم بحذر.

4. قياس اللزوجة النسبية لعينة بوليمر: أيضاً تعد من الصفات المميزة للبوليمر حتى لو كان تركيز البوليمر منخفضاً جداً، وهذا راجع لزيادة طول السلسلة البوليميرية وزيادة الوزن الجزيئي للبوليمر.

الاختبار: يحضر محلول 1% من محلول النشا في الماء، 1% من محلول جلوكوز في الماء. وباستخدام جهاز قياس اللزوجة Ostwaldviscomerer يقاس زمن تدفق حجم

معين من الماء (حوالي 3ml) (T0)، كما يقاس زمن تدفق الحجم نفسه من محلول النشا (T1) ومحلول الجلوكوز (T2) عند درجة الحرارة نفسها. تحسب اللزوجة النسبية كالتالي:

η rel for starch = T1/ T0 η rel for glucose = T2/ T0

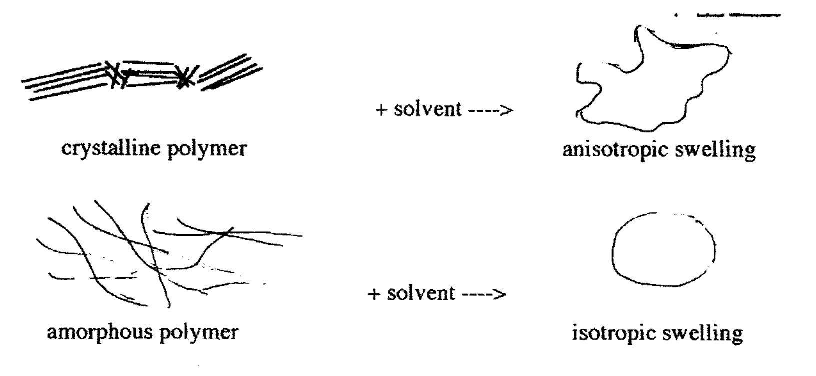
5. قياس قيمة احتباس الماء (W.R.V.%): تعرف قيمة احتباس الماء بأنها الكمية الممتصة من الماء بواسطة وزن معلوم منه، وتعتبر هذه الخاصية هامة حيث تعطي فكرة عن الشكل العام ومدى قطبية البوليمر. فتزداد نسبة (W.R.V.) للبوليمرات المحبة للماء hydrophlicity وكذلك مع زيادة المسافة الداخلية بين الجزيئات في السلاسل البوليمرية؛ لذلك تزداد هذه النسبة (W.R.V.) في الألياف الطبيعية مثل السليلوز والصوف بينما تقل في الألياف المصنعة مثل بولي أكريليك (polyacrylic) أو البولي إستر (poly ester) لخاصيتها الكارهة للماء (hydrophobic).

الاختبار: تؤخذ عينة وزن معلوم w_o (0.5 gm) من نسيج قطني أو قطن ويغمس في كمية من الماء (50 ml) لمدة 11 ساعة توضع العينة المغموسة في جهاز الطرد المركزي (centrifuge) مدة 5 دقائق، توزن العينة مرة أخرى w_1 وتحسب النسبة (W.R.V.) كالتالي:

$$\%w.R.V. = \frac{w_1 - w_o}{w_o} \times 100$$

حيث w_o = الوزن الأصلي للعينة، w_1 = وزن العينة المغموسة في الماء. كذلك يمكن معرفة الحجم المتبقي من الماء، كما يمكن إعادة هذا الاختبار لعينة أخرى من الألياف المصنعة مثل بولي أكريليك (poly acrylic) أو البولي إستر (poly ester).

6. اختبار خاصية التبلور أو عدم التبلور للبوليمر: تصنف البوليمرات إلى بوليمرات متبلورة وبليمرات غير متبلورة طبقاً للتركيب الكيميائي للوحدة التركيبية له، فمن الممكن وجود بوليمر غير متبلور 100% أما البوليمر المتبلور فهو يحتوي على مناطق غير متبلور تفصل المناطق المتبلورة حسب ما اتضح في مخطط حيود أشعة إكس، ولهذا السبب تتصف نوعاً ما بالليونة. يتضح من انتفاخ البوليمر في مذيب معين وصفية متعلقة بمدى تبلور البوليمر، فتنتفخ البوليمرات الخطية غير المتبلورة بصورة متماثلة أي بالدرجة نفسها في جميع الاتجاهات، بينما تنتفخ البوليمرات المتبلورة بشكل متباين أي بدرجات مختلفة الاتجاهات أي تنتفخ المناطق غير المتبلورة بصورة أكبر من المناطق المتبلورة لهذا تنتفخ الألياف بصورة غير متماثلة بينما ينتفخ المطاط بصورة متماثلة.



الاختبار: تختبر ثلاث عينات من البوليمرات (250 mg) من كل عينه وتوضع في البنزين، الكلوروفورم، تترك مدة 45 دقيقة ثم يحدد نوع الانتفاخ في كل حالة وتجدول النتائج.

رقم العينة	بوليمر متبلور	بوليمر غير متبلور

1. قياس معدل لزوجة الوزن الجزيئي لبوليمر: هناك عدة طرق لتقدير الوزن الجزيئي للبوليمرات، منها قياس المعدل الرقمي للوزن الجزيئي مثل تحليل المجموعة الطرفية، قياسات صفة التجمع (colligative)، قياس التجمد (cryscopic) والغليان (ebolliometric) أو من خلال الضغط الأسموزي (osmotic pressure) وهناك طرق تعتمد على قياس المعدل الوزن الجزيئي مثل تقنية تشتت الضوء إلا أن الطريقة المتبعة في المختبرات لقياس الوزن الجزيئي باستخدام جهاز viscometer خاص يقيس لزوجة حتى المحاليل المخففة وتحسب كالتالي:

أ-

(اللزوجة النسبية) $\eta_{rel} = \frac{t}{t_o}$

حيث t = زمن تدفق المحلول ، to = زمن تدفق المذيب النقي .

ب-

(اللزوجة النوعية) $\eta_{sp.} = \frac{t - t_o}{t_o} = \frac{t}{t_o} - 1 = \eta_{rel.} - 1$

ج-

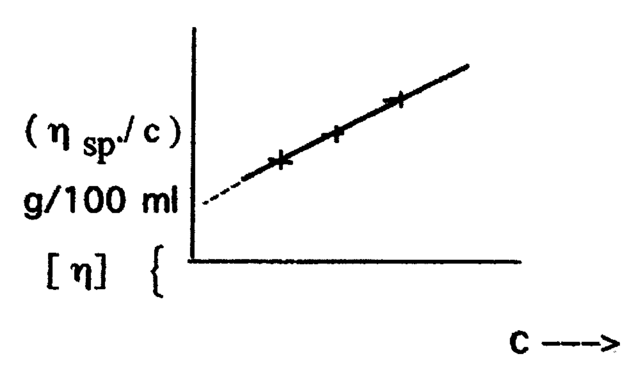
(اللزوجة المختزلة) $\eta_{red} = \eta_{sp.} / C = \frac{\eta_{rel.} - 1}{C}$

حيث C = التركيز .

د-

(اللزوجة الفعلية) $[\eta] = (\eta_{sp.} / c)_{c \to 0}$

ويحصل على الأخيرة من الجزء المحصور على المحور y عن طريق رسم العلاقة التالية:



وتستخدم اللزوجة الفعلية [η] لتقدير الوزن الجزيئي كالتالي:

$([\eta] = KMv^a)$ (Mark–Houwink relation)

حيث K وa ثوابت تعتمد على نوع البوليمر والمذيب، ومن المهم ملاحظة أن أكبر من $[\overline{Mw}]$ $[\overline{Mv}]$ وتقع بينهما.

$$\overline{Mw} > \overline{Mv} > \overline{Mn}$$

الاختبار: تختبر ثلاث عينات من البوليمر مختلفة في الوزن الجزيئي، تحسب اللزوجة الفعلية وكذلك Mv لكل منها.

2. يحضر محلول 1% من البوليمر في المذيب المناسب.
3. يثبت جهاز viscometer في وضع عمودي.
4. يعبأ الجهاز بحجم معلوم (3-5 ml) من المذيب النقي.
5. يقاس زمن تدفق المذيب عند درجة حرارة معينة (25 °C).
6. يقاس زمن تدفق المحلول عند درجة الحرارة نفسها.

7. يخفف المحلول أربع مرات بإضافة حجم معلوم من المذيب الأصلي متعاد خطوة 5.

8. تحسب اللزوجة النوعية لكل تخفيف ويرسم منحنى اللزوجة، ثم توجد اللزوجة الفعلية وتحسب Mv للعينات الثلاث.

التفاعلات الكيميائية للبوليمرات:

البوليمرات الطبيعية مثل النشا والسليلوز يكشف عنها كما سبق في الكربوهيدرات، أما الجيلاتين الذي يعد بروتيناً مكوناً من ارتباط الحموض - ألفا–أمينية فيكشف عنه كما في البروتينات ويتحلل النوع الأول إلى مركبات أحادية التسكر حيث تعطي النواتج التفاعلات الخاصة بالسكر الأحادي الناتج، أما الجيلاتين فيعطي اختبار البيوريت والننهيدين، كما يتحلل باستخدام محلول NaOH 40% والتسخين على حمام مائي مدة 20 دقيقة، ويختبر الناتج باختبار البيوريت والننهيدرين، حيث يلاحظ اختلاف اللون.أما البوليمرات المصنعة فتتحلل إلى مونومرات تحتوي على رابطة ثنائية أو إلى مونمرات تحتوي على مجاميع وظيفي يمكن الكشف عليها في الحالة الأولى بالكشف عن الرابطة الثنائية كما سبق في المركبات غير المشبعة، وفي الحالة الثانية يكشف عن المجموعة الوظيفية كما في المركبات العضوية البسيطة.

1. تحلل بوليمر مثيل مثاأكريلات:

$$\left(CH_2 - \underset{\underset{COOCH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} \right)_n \xrightarrow{\Delta} n\, CH_2 = \underset{\underset{COOCH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}$$

يوضع 5–6 gm من البوليمر المهشم في أنبوبة اختبار، تسد الأنبوبة بسدادة تنفذ منها أنبوبة طويلة تصل نهايتها إلى قاع مستقبل، يغمس المستقبل في ماء بارد أو ثلج،

تسخن الأنبوبة المحتوية على البوليمر بواسطة اللهب بهدوء في بداية التسخين ثم يركز اللهب أكثر ويحرك بصورة دائرية حول قاع الأنبوبة، ينصهر البوليمر، يستمر في التسخين حتى ينتهي تبخر البوليمر والذي يستقبل على هيئة سائل أصفر وهومونمر بنسبة 95-90 ٪ من كتلة البوليمر. يختبر المونمر باختبارات الكشف عن الرابطة غير المشبعة.

2. تحلل البولي إستيرين Polystyrene: تتبع الطريقة السابقة نفسها مع رفع درجة الحرارة أعلى حيث يلاحظ أن البوليمر يلين ثم يتحول إلى سائل أسود ثقيل؛ حيث يستقبل المونمر في المستقبل وتصل نسبته 75-70 من كتلة البوليمر.

$$\left(CH_2 - \underset{C_6H_5}{CH}\right)_n \xrightarrow{\Delta} n\ CH_2{=}\underset{C_6H_5}{CH}$$

تقرير عملي (7)

كيمياء الحلقيات غير المتجانسة والكيمياء التطبيقية

تمرين (1):

حضر المركبات الآتية ثم سجل النتائج في تقرير في الفصل السادس:

5.3– ثنائي ميثيل بيرازول

2 – امينو 4– ميثل 1,3– ثياول

تمرين (2):

اربط بين الجملة في القائمة (أ) مع ما يناسبها من القائمة (ب)

أ	ب
1. حمض كربوكسيلي ذو سلسلة طويلة	باكليت
2. تقدير الوزن الجزيئي للبوليمر	له تأثير على ضوء تفاعلات الصابون
3. جيلاتين	صبغة البرتقالي II
4. كلوريد الكالسيوم	صابون أقسى وأقل ذوباينة
5. حمض سلفانيليك	قياس معدل اللزوجة
6. فينول – فورمالدهيد	بوليمر بروتيني

المراجع

المراجع العربية:

1. حسان بكر أمين وحسن الحازمي (1987) "الكيمياء العضوية" الجزء الأول، الطبعة الأولى.
2. حسن بن محمد الحازمي وناصر بن محمد العندس وسهام بنت عبد الرحمن العيسى " المركبات الحلقية غير المتجانسة " الطبعة الأولى 1422هـ.
3. صالح بن طاهر أزمرلي وأحمد شوالي (1987) "الكيمياء العضوية العملية المعاصرة لعلوم الحياة" الطبعة الأولى 1987م.

المراجع الأجنبية:

4. Bobbitt, J.M.;Shwaoting, A.E. and Gritter, R.J.(1968) "Introduction to Chromotography", Reinhold, New York.
5. Finar, I. L. (Organic Chemistry) (1985) vol. 1, 6th ed.
6. Mann, F.G. and Saunders, B.C. (1960) "Practical Organic Chemistry" 4th. Ed, Longmans, London.
7. Silverstein, R.M. Webster, F.X. (1998) "Spectroscopic Identification of Organic Compounds" 6th.ed. John Wiley & Son
8. Vogel, A.,(1991), "Experimental Biochemistry" 5th.ed, Longman Group Limited, London.

ملاحق

أولاً) تحضير بعض الكواشف الضرورية.

ثانياً) الأوزان الذرية لبعض العناصر.

ثالثاً) الثوابت الفيزيائية لبعض المركبات العضوية ومشتقاتها.



أولاً
تحضير بعض الكواشف الضرورية

أ) الأحماض:

1. المركزة:

الحمض	الكثافة	النسبة المئوية	العيارية
حمض الهيدروكلوريك / مدخن	1.19 / 1.17	37.9 / 32	12 /10
حمض النيتريك / مدخن	1.5 / 1.43	94.0 / 69.7	22 / 16
حمض الكبريتيك	1.84	98	36
حمض الخليك	1.55	99.5	17
حمض الفوسفوريك	1.69	85.5	15

2. تحضير حمض مخفف (1عياري)

الحمض	ml من الحمض في لتر ماء
حمض الخليك	57
حمض الهيدروكلوريك	86
حمض النيتريك	62
حمض الكبريتيك	18.5

ب) **القواعد:**

القاعدة	التحضير
هيدروكسيد أمونيوم 88%	1 حجم من الأمونيا المركزة مع 3 حجم ماء.
هيدروكسيد بوتاسيوم كحولي	يغلي تحت ضغط مكثف مخلوط من 10 gm من KOH و100 ml كحول مدة 30 دقيقة ثم يبرد ويرشح إن تبقت رواسب.
هيدروكسيد صوديوم 10%	يذاب 100 gm من NaOH في الماء وبعد تبريد المحلول يخفف إلى لتر.
هيدروكسيد صوديوم 30%	يستخدم 300 gm من NaOH كما سبق.

ج) **الأملاح**

الملح	التحضير
كلوريد الكالسيوم مخفف Calcium chloride	يذاب 100 gm من $CaCl2.6H_2O$ أو 50 gm من CaCl2 اللامائي في ماء ثم يكمل إلى لتر ماء.
كلوريد باريوم 10% Barium chloride	يذاب 100gm من BaCl2.2H2O في الماء ثم يكمل إلى لتر ماء.
كلوريد الحديديك Ferric chloride	يذاب 75 ml من كلوريد الحديديك في الماء إذا كانت العبوة سائلة ثم يكمل إلى لتر. أو 75 gm من $FeCl3.6H_2O$ في الماء و10 ml من حمض HCl مركز ثم يكمل إلى لتر.
كبريتات الحديدوز Ferrous sulfate	يذاب 10 gm من $FeSO4.7H_2O$ في ماء + 10 ml من H_2SO_4 مخفف ثم يكمل إلى 100 ml ماء.

الملح	التحضير
(يحضر عند الاستخدام)	
كلوريد الزئبقيك5% Mercuric chloride	يحضر محلول مشبع حوالي 6%.
نترات الزئبقيك 5% Mercuric nitrate	يذاب 5 gm من Hg (NO3)2 في 100 ml ماء.
نترات الزئبقوز5% Mercurous nitrate	يذاب 5 gm منHgNO3 H2O . في 100 ml ماء.
كبريتات النحاس 10%	يذاب 100 gm من CuSO4 + 5H2O في لتر من ماء.
نترات الفضة2% Silver nitrate	2 gm من AgNO3 في 100 ml ماء.
نتروبروسيد الصوديوم Sodium nitroprusside	تذاب بعض البلورات في الماء حسب الحاجة.
برمنجنات بوتاسيوم 1% Potassium permanganate	يذاب 1 gm من برمنجات البوتاسيوم في 100 ml ماء.
يوديد بوتاسيوم 1% Potassium iodide	يذاب 1 gm من يوديد البوتاسيوم في 100 ml ماء.
بكبريتيت الصوديوم Sodium bisulfite	600 gm من $NaHSO_3$ في الماء ثم يمرر غاز SO_2 بعض دقائق.
كربونات الصوديوم Sodium carbonate	يذاب 20 gm من $Na_2CO_3.10H_2O$ في 100 ml ماء.
كربونات الأمونيوم Ammonium carbonate	270 gm من الملح في لتر ماء.
هيبوبروميت الصوديوم Sodium hypobromite	يذاب 200gm من NaOH في الماء ثم يكمل إلى لتر يغمر الوعاء في الثلج ويضاف 50 ml من البرومين مع التقليب.

الملح	التحضير
هيبوكلوريت الصوديوم Sodium hypochlorite	يذاب 100 gm من NaOH في 200 ml ماء، يبرد المحلول ثم يضاف 500 gm ثلج ثم يمرر الكلورين حتى يزداد وزن المحتويات 75 gm، يكمل المخلوط إلى لتر ويقلب. (يعتبر 2 عياري، مع حفظه في مكان بارد ومظلم).

د) كواشف مختلفة

الكاشف	التحضير
ماء البروم Bromin water	يرج 5 ml من البرومين مع 100 ml من الماء.
ماء الكلور Chlorine water	يشبع الماء بغاز الكلورين.
نترات الفضة الأمونيومية (كاشف تولن Tollen's reagent) لا يحضر إلا بكميات قليلة وعند الاستخدام	تضاف قطرة واحدة من محلول 10% NaOH إلى 5 ml من محلول نترات الفضة في أنبوبة اختبار، ثم يضاف محلول مخفف من النشادر قطرة قطرة مع التقليب حتى يذوب الراسب.
محلول فهلنج Fehling's solution أ (A) ب (B)	يذاب 69.28 gm من $CuSO_4.5H_2O$ في الماء ويكمل إلى لتر. يذاب 436 gm من ترترات الصوديوم والبوتاسيوم (ملح روشل) Cu4H4O6NaK.$4H_2O$ و 20 gm NaOH في الماء ويكمل إلى لتر.

الكاشف	التحضير
محلول اليود Iodine solution	يـذاب 12.7 gm مـن اليـود في محلـول مـن 30 gm يوديـد البوتاسـيوم في 30 ml مـاء ويخفف المحلول الناتج إلى لتر.
1- نفثول إيثانولي1% (1-Naphthol (ethanolic	يـذاب 1 gm مـن 1 – نفثـول في الإيثـانول ويكمل إلى 100 ml ماء.
كاشيف شيف Schiff's reagent	يذاب 1 gm من روزانيلين في 50 ml ماء مع التدفئـة، يـبرد ويـشبع بغـاز SO_2، يـضاف 1 gm فحـم، يقلـب ويرشـح ثـم يكمـل إلى لـتر. إذا عـاد اللـون الـوردي تـضاف قطـرات مـن (SO_2 في المـاء) بحـذر ويقلـب حتـى يختفي اللون).
كاشف بارفويد Barofid's reagent	66.5 gm مـن خـلات النحـاس في لـتر مـن حمض خليك 1%.
أزرق - مثلين Methylene -blue	يذاب 1 gm منه ثم يكمل إلى .500 ml.
مثيل- برتقالي Methyl - orange	يذاب 1 gm منه في 1.5 L من الماء المغلي.
مثيل–أحمر Methl-red	يذاب 1 gm منه في لتر مثيانول.
أزرق ثيمول Thymol - blue	يذاب 0.266 gm في 50 ml إيثانول ويضاف 100 ml ماء.

الكاشف	التحضير
فنولفثالين Phenolphthalein	يذاب 1 gm منه في 100 ml كحول مثيلي.
فنول - أحمر Phenol - red	يطحن 0.1 gm منه ويضاف 29 ml من NaOH 0.2 gm ثم يكمل إلى 250 ml بالماء.
Resorcinolالريزورسينول (يحفظ في زجاجة داكنة)	يذاب 8 gm منه في 400 ml من H2SO4 10%.
كاشف نسلر Nissler's reagent (يحفظ في زجاجة داكنة)	يذاب 50 gm من KI في 50 ml ماء ثم يضاف يالتدرج محلول مشبع من كلوريد الزئبقيك (60 gm / L) يقلب حتى يتكون راسب ثم يضاف KOH 400 ml (496 gm / L)، يخفف بالماء إلى لتر، يترك المحلول جانباً مدة 24 ساعة ويستخدم السائل الرائق.
محلول النشا Starch solution	يضاف 35 ml ماء مغلي إلى 0.5 gm من النشا في قليل من الماء البارد ثم يخفف المحلول إلى لتر، تضاف قطرة من الكلوروفورم ثم 0.5 gm من KI.
كاشف دنجز Denjes reagrnt أ (A)	يذاب 5 gm من أكسيد الزئبقيك الأحمر في مخلوط من H2SO4 200 ml مركز مع الماء.
ب (B)	يذاب 20 gm من برمنجنات البوتاسيوم في لتر ماء.

ثانياً

جدول الأوزان الذرية لبعض العناصر

At. Wt.	Symbol	element	At. Wt.	Symbol	element
54.93	Mn	Manganese	121.76	Sb	Antimony
200.61	Hg	Mercury	74.91	As	Arsenic
14.01	N	Nitrogen	137.36	Ba	Barium
16.00	O	Oxygen	79.91	Br	Bromine
31.02	P	Phosphorus	40.08	Ca	Calcium
195.23	Pt	Platinum	12.00	C	Carbon
39.10	K	Potassium	35.46	Cl	Chlorine
107.88	Ag	Silver	52.01	Cr	Chromium
23.00	Na	Sodium	63.57	Cu	Copper
87.63	Sr	Strontium	1.008	H	Hydrogen
32.06	S	Sulphur	126.92	I	Iodine
118.70	Sn	Tin	55.84	Fe	Iron
65.38	Zn	Zinc	207.22	Pb	Lead
			24.32	Mg	Magnesium

ثالثاً

الثوابت الفيزيائية لبعض المركبات العضوية ومشتقاتها

جدول (1): الكحولات ومشتقاتها:

Alcohol	M.p. B.p.		3,5-Dtaltro-bnsoates M.p.	Phenyl-urethanes M.P.	1-Naphthayl-urethanes M.P.	p-Nitro-benzoates M.P.
Methyl		64.5•	109•	47•	124•	96•
Ethyl		78	94	52	79	57
n-Propyl		97	75	51	80	35
Iso- "		82	122	90	106	110
Allyl		97	50	70	109	30
n-Butyl		118	64	61	72	35
iso- "		108	88	86	104	69
sec- "		100	76	64	98	26
tert- "	25	82	142	136	101	116
n-Hexyl		56	61	42	59	17
n-Hexan-2-ol		140	39	42	90	40
2-Methoxy-ethanol		125			113	51
2-Ethoxy-		135	75		67	
2-n-Propoxy		153				
2-n-Butoxy		172		62		120
Furfuryl		170	81	45	129	76
Tetrahydro-furfuryl		177	84	61	90	47
Cyclo-pentanol		141	115	132	118	62
Alcohol	M.p	B.p	3,5-Dtaltro-bnsoates M.p.	Phenyl-urethanes M.P.	1-Naphthayl-urethanes M.P	p-Nitro-benzoates M.P.

Alcohol	M.p.	B.p.	3,5-Dtaltro-bnsoates M.p.	Phenyl-urethanes M.P.	1-Naphthayl-urethanes M.P.	p-Nitro-benzoates M.P.
Cyclo-hexanol	25	161	113	82	129	50
Ethylene-glycol		197	169•	157•	176•	140•
Glycrol		290d		180••	192	155
Propylene-glycol (1,2)		187	147•	153•		127•
Pentaerythritol	25 3					
d-Mannitol	16 6			303d.2		
d-Sorbitol	55 1					

1Monohydrate. 2Hexa-deriv.

• Di-substituted derives. ••Tri-substituted derivs

جدول (2): الكحولات الأروماتية المستبدلة ومشتقاتها.

Alcohol	M.p.	B.p.	3,5-Dtaltro-bnsoates M.p.	Phenyl-urethanes M.P.	1-Naphthayl-urethanes M.P.	p-Nitro-benzoates M.P.
Benzyl		205°	113°	76°	134°	85°
o-Methylbenzyl1	36	219		79		101
M–" 2		217	111		116	89
p- " 3	60	217	118	79		
o-Chlorobenzyl	74	230				94
M - "		234				
p- "	73	235		94		
o-Bromobenzyl	80					
Alcohol	M.p.	B.p.	3,5-Dtaltro-bnsoates M.p.	Phenyl-urethanes M.P.	1-Naphthayl-urethanes M.P	p-Nitro-benzoates M.P.
m- " "		254				
p- " "	77					121

o-Iodobenzyl	90					
m- " "		165/I 6				
p- " "	72					
o-Nitrobenzyl	74	270				
m- " "	27					
p- " "	93	I85/1 2				171
o-Hydroxybenzyl4	87					
m- " "	73					
p- " "	125					
o-Methoxybenzyl		249			136	82
m- " "		252	121	105		
p- " "	25	259		93		94
Cinnamyl	33	257	121		114	78
Benzoin	137	344			140	123
Furoin5	135					

1 , 2 ,3 o- , m- , ,p-Tolylcarbinols. 4Saligenin. 5Methyl-phenylcarbinol.

جدول (3): الفينولات ومشتقاتها.

phenol	M.p. B.p.		M.p. Tolu	M.P.	M.P.	M.P.	M.P.
Phenol	34°	182°	96°	126°	146°	126°	133°
o-Cresol	30	191	55	94	138	145	142
M - "	12	202	51	90	165	125	128
p- "	36	202	70	98	189	115	146
o-Chlorophenol		176	74	115	143	120	120
M - "	31	214		99	156		158
" p-	43	220	71	168	186	138	166
o-Bromophenol	5	195	78				129
m- " "	33	236	53				108
p- " "	64	238	94	180	191	144	168
o-Iodophenol	43		80			122	
m- " "	40		61	133	183	138	
p- " "	94		99			148	
Catechol	105	245		169•	152•	169•	175•
Resorcinol	110	280	81•	182•	201•	164•	206•
Hydroquinone	170	286	159•	263•	317•	224•	247•

•Di-Substituted derive.

جدول (4): الألدهيدات الأليفاتية ومشتقاتها، الأسيتال.

Aldhyde	B.p.	Phenyl-hydrazoneM.p	2,4-Dinitro-phenyl-hydrazone M.P.	Semi-earazone M.P.
Formaldehyde	-21°	145°	166°	169d°
Acetaldehyde	21	57.991	147,1681•	162
Paraldehyde	(13)124			
Propionaldehyde	49	(oil)	155	80,1541
n-Butyraldehyde	74	94	126	95,1061
Iso-	64	(oil)	187	125
Aldol	77/16			194
Chloral	982		131	90d.
Bromal	174			87d.
Phenylacetaldehyde	(34)194	58	121	156
Cinnamaldehyde	250d	168	255d.	215
Furfural	161	97	229	202

Values give in pqrentheses before B.p. are M.ps
Values give in pqrentheses in Phenylhydrazone column are B.ps.
[1]Two forms- [2]β-Phenylpropionaldehyde
•The form. m.p. 147° is usually obtained.

جدول (5): الألدهيدات الأروماتية ومشتقاتها.

Aldhyde	M.p.	B.p.	Phenyl-hydra-zoneM.p.	2,4-Dinitro-phenyl-hydrazone M.P.	Semi-Caraz one M.P.
Benzylaldehyde	Liq	179	158	237	222
o-Chlorobenzylaldehyde	11	213	86	207	225
M - " "	17	213	134	248	228
p- " "	47	214	127	218,2652	230
o-Bromo-	22	230			214
M - " "	Liq	234	141	25	205
p- " "	57		113	260	228
o-Nitro-	44	252	156	250d	256
m- " "	58		120	293d	246
p- " "	106		159	320	221
o-Amio-	40		227	250	247
m- " "			162	270d	280d.

Aldhyde	M.p.	B.p.	Phenyl-hydra-zone M.p.	2,4-Dinitro-phenyl-hydrazone M.P.	Semi-caraz one M.P.
p- " "	72		156	194	173d.
Salicylaldehyde		196	142	252d.	231
m- Hydroxybenzaldehyde	104	240	130	250d	138
p- " "	115		177	280d	224,2 80
o-Methoxy-		243	120	253	215
m- " "	4	230	76	219	233d.
p- " "	2.5	248	120	254d.	210
Cinnamaldehyde		252d	168	255d.	215
Dihydro- " 4		224		149	127
1-Naphthaaldehyde	34	292	80	270	221
2-Naphthaaldehyde	60		206d		245
o- Phthalaldehyde	56		196d•		
m- " "	90		248•		

1 β-Phenylpropionaldehyde. 2 Two forms.
•Di-sudstituted derivative.
•Monosubstituted derivative

جدول (6): الكيتونات الأليفاتية والحلقية الأليفاتية ومشتقاتها:

Ketone	B.p. M.p.	Phenyl-hydrazone M.p.	2,4-Dinitro-phenyl-hydrazone M.P.	Semi-earazone M.P.
Acetone	56•	42•	126•	190•
Ethyl methyl ketone	80	Liq.	115	146
Diethyl ketone	102	"	156	139
Di-n-propyl ketone	144	"	75	133
Di-iso- " "	124	"	98	160
n-Butyl methyl "	128	"	106	122
Isobutyl methyl "	117		95	132
Chloroacetone	119		125	164d.
Bromoacetone	137/725			
Acetylacetone	139	(273)	209	185d••
Mcsityl oxide	130	142	203	133,1641
Pinacolone	106	Liq.	125	157
Ethyl acetoacetate	181	50	96	133
Cyclopentanone	131	55	147	209

Cyclobexanone	156	81	162	166
Furoin	(135)	81	217	
Furil	(165)	187	215	
(d-) Camphor	(179) 209	233	177	237

Values give in pqrentheses before B.p. are M.ps

Values give in pqrentheses in Phenylhydrazone column are B.ps.

•Di-deriv. • • Mono-deriv.

جدول(٧): الكيتونات الأروماتية ومشتقاتها.

Ketone	M.p.	B.p.	Phenyl-hydrazone M.p.	2,4-Dinitro-phenyl-hydrazone M.P.	Semi-earazone M.P.
Acetophenone	20°	202°	105°	250°	198°
o-Chloro-acetophenone		229		206	160
m- " "		228			232
p- " "	20	232	114	231	200
o-Bromo "		112/10		189	177
m- " "		131/16			238
p- " "	51	256	126	230	208
ω- " "					
o-Hydroxy- "	28	215	110		210
m- " "	96	296			195
p- " "	109	240	151	261	199
o-Methoxy- "		245	114	159	183
m- " "		240		207	196
p- " "	38	258	142	220	198
Benzophenone	49	306	137	239	146
p-Chloro- "	78	323	106	185	
p-Bromo- "	82	350	126	230	
Benzyl phenyl	60	320	116	204	148
Di-p-tolyl	95	335	100	229	140
Dibenzyl ketone	35	331	128	100	146
Benzoin	137	344	106[2]	245	206d.
Benzil	95	347d.	{134•• 235•	- 189•	182• 244d•
Phenacyl chloride	59	244		212	156
Phenacyl bromide	50	135/18		230	146
p-Bromophenacyl bromide	109				

[1]See Phenacyl bromide (below). [2]Second from, m.p. 159°.

•Di-deriv. • •Mono-deriv.

جدول (8): الحموض الكربوكسيلية الأليفاتية ومشتقاتها.

Acid			Esters						Benzyl thiouro-nium salt	Amide	Anilide	Benzyl-amide	Chlor-ide	Anhydride	Nitrile
Acid	M.p.	B.p.	Methyl B.p.	Ethyl B.p.	Phenyl B.p.	p-Nitro-benzyl M.p.	Phen-acyl M.p.	p-Bromo-phenacyl M.p.	M.p.	M.p.	M.p.	M.p.	B.p.	B.p.	B.p.
Formic	8°	100°	32°	54°	173°	31°	Liq.	135°	152°	3°	50°	60°			25°
Acetic	17	118	57	77	196	78	50	85	134	82	113	60	52°	138°	82
Glycollic	79		151	160	(100)	107		138	146	120	97	103		130	183d.
Propionic		140	79	98	(20)211	31		59	153	79	105	43	80	168	97
n-Butyric		163	102	120	227	35	Liq.	63	146	115	96	38	100	198	117
iso- ,,		155	92	110				77	143	129	105	87	92	182	108
Pyruvic	13	165	136	155					158	124	104				93
Monochloro-acetic	63	189	130	145	(45)235			105	160	119	137	94	105	(46)	127
Dichloro-acetic		194	143	158	(33)247			99	178	97	119	96	107	215	112
Trichloro-acetic	58	197	152	167	255d.	80			149	141	94	94	118	223	83
Bromo-acetic	50	208	144d.	169	(32)	89			145	91	130	107	134	(42)245	149
Cyan-acetic	66		201	207						123	198	124			(30)220
Carbonic			90	126	(78)306					132	238	169	8		
Oxalic	101[1]		(54)163	186	(130)	204	Liq.	244d.	196	418d.	245	223	64		
Malonic	133d.		181	198	(50)	85	Liq.	Liq.	146d.	170	225	142			(30)222
Succinic	185	235d.	(19)195	218	(121)	88	148	211	154	242[3]	226	206	190	(120)250	(56)268
Glutaric	98	303	214	237	(54)	69	105	137	53	174	224	170	217	(56)288	286
Adipic	153		115/3	245	(106)	106	88	155	63	220	238	189		(22)	295
dl-Lactic	18	119/12	144	155		Liq.	96	112	53	74	59				182
l-Malic	100		242	253		124	106	179	58	157	197	156			
d-Tartaric	169		(48)280	(17)280	102	163	130	216d.		196d.	264d.	199			
Citric	75–80[2]		(79)	294	(124)	102	104	148		210d.	199	169			
Fumaric	286		(102)192	218	(162)	150	197	257d.	183	266d.	314	204	162	202	(96)186
Maleic	132		205	225	(73)	89	129	169d.	173	181d.[4]	187	148		(56)202	

Values in parentheses in the columns for Methyl, Ethyl, and Phenyl Esters and for Anhydrides and Nitriles are M.ps.

[1] Dihydrate; anhydrous, m.p. 190°d. [2] Monohydrate; anhydrous, m.p. 153°. [3] Imide, m.p. 125°. [4] Imide, m.p. 93°.

جدول (9): الحموض الكربوكسيلية الأروماتية ومشتقاتها.

Acid	M.p.	Esters						Benzyl thiouronium salt	Amide	Anilide	Benzylamide	Chloride		Anhydride	Nitrile		
		Methyl B.p.	Ethyl B.p.	Phenyl M.p.	p-Nitrobenzyl M.p.	Phenacyl M.p.	p-Bromophenacyl M.p.	M.p.	M.p.	M.p.	M.p.	M.p.	B.p.	M.p.	M.p.	B.p.	
(1) Benzoic	121	198°	213°	69°	89°	119°	119°	167°	129°	162°	105°		197°	42°		190	(1)
(2) Salicylic	158	223	234	42	98	110	140	148	139	135	137	20	92/15		98		(2)
(3) Acetylsalicylic	135	(49)	272	97	90	105		144	138	136	102	49	135/12	85		254	(3)
(4) m-Hydroxybenzoic	201	(70)	(72) 295		108	147	176	162	167	157	142				82		(4)
(5) p- ,,	213	(131)	(116) 297	176	181	178	191	145	162	197					113		(5)
(6) o-Chlorobenzoic	141	234	243	37	106	83	107	169	141	118	101		238	79	43	232	(6)
(7) m- ,,	158	234	245		107	116	117	164	134	124			225	95	41		(7)
(8) p- ,,	243	(44)	238		130	90	128	194	179	194	173	16	222	194	96	224	(8)
(9) o-Bromobenzoic	150	244	254		110	83	102	171	155	141		11	245		53	253	(9)
(10) m- ,,	155	(32)	261	65	105	113	126	168	155	146			243		38	225	(10)
(11) p- ,,	252	(81)	262	117	141	90	134	196	189	197		42	247	218	112	237	(11)
(12) o-Methoxybenzoic	101	245	261	59	113		113	164	129	131			254	72	25	256	(12)
(13) m- ,,	110	(32) 250	250					176	134				244	67			(13)
(14) p- ,, [1]	184	(48) 256	263	76	132	134	152	185	163	171	131	22	145/15	99	61	240	(14)
(15) o-Nitrobenzoic	147	275	(30) 275		112	125	101	159	175	161	141	20	148/9	135	110		(15)
(16) m- ,,	141	(78) 270	(47) 208	99	142	106	132	163	142	154	101	35	278d.	160	118		(16)
(17) p- ,,	239	(96)	(56)	129	169	128	136	182	200	211	142	75	150/15	189	147		(17)
(18) 2,4-Dinitrobenzoic	183	(70)	(41)		142		158	181	204	193		46		160	104		(18)
(19) 3,5- ,,	207	(108)	(95)	146	157		159	179	183	234		69	196/11	219			(19)
(20) Anthranilic	146	(24) 300	(13) 226	70	205	181[4]	172[5]	144	109	131	125				50	266	(20)
(21) m-Aminobenzoic	174	(38)	294		201		190[5]	160	111[2]	140		42			53	290	(21)
(22) p- ,,	188	(112)	(92)	173	>248	186[6]	200[5]	166	179[3]	162	89	31			86		(22)
(23) o-Toluic	105	215	227	(306)	91	75	57	145	143	125	110		208	39		205	(23)
(24) m- ,,	111	215	(47) 230		87		108	164	95	126	99		219	71		212	(24)
(25) p- ,,	178	(33) 217	228	83	104	103	153	190	159	148	133		214	95	27	217	(25)
(26) Phthalic	196–9d.	283	298	70	155	154	153	158	220	251	178		281	132	141		(26)

جدول (10): الإسترات 1- (السائلة).

Ester	B.p.		Ester	B.p.
Methyl formate	31.5°		Phenyl acetate	196
Ethyl formate	54.2		Ethyl acetoacetate	198
Methyl acetate	57.1		Methyl benzoate	199
Iso-propyl formate	71		Benzyl formate	203
Ethyl acetate	77		Ethyl benzoate	213
Methyl propionate	80		Benzyl acetate	217
Ethyl propionate	99		Diethyl succinate	218
Phenyl propionate	(163)	20°	Phenyl phthalate	70°
Methyl cinnamate	(314)	36	Phenyl cinnamate	72
Benzyl cinnamate		39	Benzyl oxalate	80
Phenyl salicylate		42		
Benzyl succinate		48		
1-Naphthyl acetate		49		
Dimethyl oxalate	(211°)	54		
Phenyl bezoate	(261)	69		

جدول (11): حموض السلفونيك ومشتقاتها.

Acid	Benzyl-Thiouronium salt M.p.	Sulphonyl chloride M.P.	Sulphon-amide M.P.	Sulphon-anlide M.P.
Benzene sulphonic	150°	15	153°	110°
Toluene-o-sulphonic	170	10°	156	136
Toluene-m- "		12	108	96
Toluene-p- "	182	71	137	103
o-Chlorobenzene sulphonic		28	188	
m- " "		Liq	148	
p- " "	175	53	144	104
o-Bromobenzene "		51	186	
m- " "		Liq	154	
p- " "	170	75	166	119
o-Nitrobenzene "		69	193	115
m- " "	146	64	168	126
p- " "		80	179	136
Orthanilic	132		153	
Sulphanilic	187		164	200

جدول (12) : الأمينات الأولية ومشتقاتها :

Amine	M.p.	B.p.	Picrate M.P	Acetyl derive M.P.	Benzoyl derive. M.P.	Benzeno sulph-only derive. M.P.	Toluene p-sulph-only drive M.P.	Phenyl-urea Drive M.P.
Methylamine . . .		-7°		28°	80°	30°	75°	151°
Ethylamine . . .		19	215°	(205)	71	58	63	99
n-Propylamine . . .		49	170	47	84	36	52	116
iso-Propylamine . .		34	135		100	26	51	156
n-Butylamine . .		77	140	(229)	70			130
iso- " . .		69	151	(227)	57	53	78	147
sec- " . .		63	156		76	70	55	156
Cyclohexylamine . .		134	172	104	149	89	88	
Ethylenediamine . . .		117		172•	249•	168•	160•	263•
Aniline . . .	8	184	234•	114	163	112	103	239
o-Toluidine . . .		200	189	112	143	124	110	196
m- " . . .		203	214	66	125	95	114	174
p- " . . .	45	200	195	152	158	120	118	212
o-Chloroaniline . . .		209	181	88	99	129	105	181
m- " . . .		230	134	79	122	121	138	184
p- " . . .	71	232	177	179	192	121	95	238
o-Bromo-aniline . . .	32	229	178	99	116		90	
m- " . . .	18	251	129	87	120	100		189
p- " . . .	66	245	180	167	204	134	101	246d
o-Iodo-aniline . . .	60		180	110	139			
m- " . . .	30		112	119	157		128	
p- " . . .	64			184	222	162		
o-Nitro-aniline . . .	72			94	98	104	114	223
m- " . . .	114	225	73	155	157	136	139	198
p- " . . .	148		143	216	199	137	191	212
o-Aminophenol . . .	174			124•	184•	134•	139[1]	166
m- " . . .	123			101•	153•	153•	157[2]	232
p- " . . .	186			151•	234•	125•	143[3]	221
2,4-Dichloro-anilin. . .	63	245	106	146	117	128	126	
2,4-Dibromo- " . .	79		124	146	134		134	
2,4,6-Trichloro- " . .	78	262	83	206	174			
2,4,6-Tribomo- " . .	120	300		238	198	232		

تابع جدول(١٢): الأمينات الأولية ومشتقاتها.

Amine	M.p.	B.p.	Picrate M.P	Acetyl derive M.P.	Benzoyl derive. M.P.	Benzeno sulph-only derive. M.P.	Toluene p-sulph-only drive M.P.	Phenyl-urea Drive M.P.
1-Nphthylamine . . .	50	300	163	160	161	167	157	222d
2- " . . .	113	294	195	134	162	102	133	220

1N-deriv.; O-deriv.has m.p. 101°.

2N-deriv.; O-deriv.has m.p. 96°.;di-deriv.m.p.110°

3N-deriv.; O-deriv.has m.p. 143°.;di-deriv.,m.p.169°

•Indicate;di-substituted derivative.

جدول (١٣): الأمينات الثانوية ومشتقاتها.

Amine	M.p.	B.p.	Picrate M.P	Acetyl derive M.P.	Benzoyl derive .M.P.	Benzeno sulph-only derive. M.P.	Toluene p-sulph-only drive M.P.	Phenyl-urea Drive M.P.	Nitrosamine	
									M.p.	B.p.
Dimethylamine . . .		7.5°	158°	(166)	41°	47°	79°			
Diethylamine . . .		56	155	(186)	42	42	60	85	Liq.	177
Di-n-Propylamine . . .		111	75	(210)		51			Liq.	205
Di-iso-Propylamine . .		84	140						46	195
Di-Bebzylamine . .		300d		93	112	68	81	127	61	
Di-Cyclohexylamine . .		256	173	102	77		119	169	105	
N-Methyl-aniline . . .		194	145	103	63	79	94	104	Liq.	121
N-Ethyl-aniline . . .		206	138	54	60		88	91		134
N-Benzyl- " . . .	38	306	48	58	107	119	140		58	
N-Methyl- o-toluidine		208	90	56	66		120			
N-Methyl- m- " . .		206		66						
N-Methyl- p- " . .		210	131	83	53	64	60		54	
N-Ethyl-o- " . .		218		(255)	72	62	75			
N-Ethyl-m- " . .		221		(254)	72					
N-Ethyl-p- " . .		217		(258)	40	66	71			
Diphenylamine " . .	54	302	182	103	180	124	142	136	67	
Pyrrolidine . . .		89	112				123			
Piperidine . . .		105	152	Liq.	48	94	103	171	Liq.	218
Piperazine[1] . . .	104	145	280•	144•	196•	282•	298•		158•	
Morpholine . . .		130	148		75	118	147		29	245
Carbazole . . .	238	354	185	69	98				84	

[1]Hexahydrate, m.p.44°.

•Di-substituted derives. •At 14-15 mm. Values in parentheses are B,ps

جدول (١٤): الأمينات الثلاثية ومشتقاتها.

Amine	M.p.	B.p.	Picrate M.P	Meth-iodide M.P.	Metho-picrateM.P.	Metho-toluene-P-sul-phonate M.P.	Nitroso deriv M.P.
Trimethylamine . . .		3.5°	216°	230°			
Triethylamine . . .		90	173				
Tribenzylamine . . .	92	380	190	184			
Dimethylaniline . .			179				
Ethylmethylaniline . .		193	163	228*d.*	122	161	87
Diethylaniline . .		201	134	125		49	66
Dibenzylaniline . .		216	142	102			84
Dimethyl- o-toluidine		185	122	210	114		
Dimethyl - m- " .		212	131	177	108		
Dimethyl - p- " .		211	130	220	197	85	
Dimethyl -1-nahthylamine		273	145	164		83	
Dimethyl -2- "	47	305	206	193*d.*	195d.		
Methyldiphenylamine .		295		163	168		
Triphenylamine .	127	365					
Pyridine .		115	167	118	115	139	
2-Methylpyridine(2-picoline)		129	170	229	113	150	
3- " (3- ")		144	150	99	120		
4- " (4- ")		143	167	152	150		
2,4-Dimethylpyridine(lutidine)		157	183	113			
2,6- " (")		142	163	238			
2,4,6-Dimethylpyridine(lutidine)		172	156				
2-Chloropyridine . .		170				120	
3- " . .		149	135				
2-Bromopyridine . .		194				127	
3- " . .		170		146		156	
Qulinoline . .		238°	203°	134°[1]	169°*d.*	126°	

[1]Anhydrous; monohydrate,68-70°.

جدول (١٥): مركبات النيترو.

Nitro	M.p.	B.P.	Nitro	M.p.	B.P.
Nitro-methane . .	Liq	101°	o-Nitro-benzyl chloride	48°	
Nitro-ethane . .	"	114	m- " "	45	
Nitrobenzene . .	"	210	p- " "	71	
m-Dinitrobenzene . .	90	302	p-Nitro-benzyl bromide	99	
o-Nitro-toluene . .	Liq	220	p-Nitro " iodide	127	
p- " " . .	52	238	o-Nitro-benzaldehyde	44	
2,4-Dinitro- " . .	70		m- " "	58	
Sym-Trinitro-" . .	82		p- " "	106	
o-Nitro-phenol . .	46	216	o-Nitro-benzoic acid	148	
m- " " . .	97		m- " " "	141	
P- " " . .	114		p- " " "	241	
2,4-Dinitro- " . .	114		o-Nitro-benzoyl chloride	25	
Picric acid. . .	122		m- " " "	35	277
o-Nitro-aniline . .	71		p- " " "	75	
m- " " . .	114	285	3,5-Dinitro-benzoyl chloride	79	
p- " " . .	148		o-Chloro-nitrobenzene	33	244
o-Nitro-acetanilide . .	92		p- " "	83	242
m- " " . .	155		o-Bromo- "	43	261
p- " " . .	212		p- " "	126	259

جدول (16): مركبات النيتروزو

Nitro	Formula	M.p.
Methyl-phenyl-nitrosamine	C6H5 (CH3)N-NO	Liq
Ethyl- " "	C6H5 (C2H5)N-NO	"
Nitroso-benzene	C6H5.NO	67°
p-Nitroso-phenol	HO.C6H4.NO	125d

جدول (17): الهيدروكربونات الأروماتية ومشتقاتها :

Compounat	M.p.	B.p.		Nitro Compounds Derivs. M.p.	Picrate M.p.
Benzene	5°	81°	1,3	89°	84°*
Toluene	−95	111	2,4	70	88*
o-Xylene	−25	144	4,5	118	81*
m-Xylene	−47	139	2,4,6	183	91*
p-Xylene	15	138	2,3,5	139	90*
Mesitylene	−57	165	2,4,6	235	97*
Ethylbenzene	−94	136	2,4,6	37	96*
Styrene	−31	145			
Stilbene	125	306			95
Naphthalene	80	218	1	61	152
Anthracene	216	351			135*
Phenanthrene	98	340			144
Biphenyl	69	254	4,4'	237	
Dibenzyl	53	284	4,4'	180	100
Triphenylmethane	92	358	4,4'4"	206	
Fluorene	114	294			228

* Unstable.
Figures given before the M.ps. of Nitro-derivatives indicate position of nitro groups.

Ether	M.p.	B.p.	Picrate M.p.
Ethyl methyl		10°	
Diethyl		35	
Di-n-propyl		91	
Di-isopropyl		68	
Di-n-butyl		140	
Di-isobutyl		123	
Di-sec-butyl		121	
Di-isoamyl		170	
Glycol mono-methyl		125	
,, ,, -ethyl		135	
,, ,, -n-propyl		153	
,, ,, -n-butyl		172	92
Glycol dimethyl		83	
,, diethyl		124	
Glycerol trimethyl		148	
,, triethyl		185	

Amino acid	Formula	M.p.	Methyl ester M.p.	Ethyl ester M.p.	Acetyl deriv M.p.	Benzoyl deriv M.p.	3,5-Dinitro-benzoyl deriv. M.p.	2-Naphthalene sulphonyl deriv. M.p.
Glycine . .	$NH_2 \cdot CH_2COOH$	232* d.	Liq.	Liq.	206*	187*	179*	159*
Alanine (*dl*) .	$CH_3 \cdot CH(NH_2)COOH$	295 "	"	"	138	165	177	152
Sarcosine . .	$CH_3NH \cdot CH_2COOH$	212 "		"	135	104	154	
Phenylglycine .	$C_6H_5NH \cdot CH_2COOH$	127	48	58	194	63	—	
Aspartic (*l*) . .	$HOOC \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2)COOH$	*271 d.	Liq.	Liq.		185	—	153
Cystine (*l*) . .	$[-S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2)COOH]_2$	*260 "	"			180	180	230
Valine (*dl*) . .	$(CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2)COOH$	*298 "				132	158	
" (*l*) . .	"	*315 "		Liq.		127	158	
Leucine (*l*) . . .	$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2)COOH$	*294 "	"	"	181	106†*	187	
Phenylalanine (*dl*)	$C_6H_5CH_2 \cdot CH(NH_2)COOH$	256		"		187		
" " (*l*)	"	*283 d.				145	93	
Hippuric . .	$C_6H_5CO \cdot NH \cdot CH_2COOH$	187	85	67			—	
Tyrosine (*l*) .	*p*-$HOC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2)COOH$	344	135	108	172	166	—	
Anthranilic . .	$NH_2 \cdot C_6H_4COOH$	144	25	Liq.	185	181	278	
m-Amino-benzoic	"	174	37	"	250	248	270	
p- " "	"	186		89	252	278	>290	

* The m.ps. of these acids vary with the rate of heating, and the values given are those obtained on rapid heating in sealed tubes.

*† Anhydrous.

Periodic Table Of Elements

الرمز	البيان
H	رمز العنصر
هيدروجين	اسم العنصر
1	العدد الذري
١,٠٠٨	الوزن الذري
٢,٢٠	الكهروسالبية

العناصر الانتقالية

التوزيع الإلكتروني للذرات	مجموعة ١أ	٢أ	٣ب	٤ب	٥ب	٦ب	٧ب	٨ب	٨ب	٨ب	١ب	٢ب	١٣أ	١٤أ	١٥أ	١٦أ	١٧أ	١٨
1 1s	H هيدروجين 1 ١,٠٠٨ ٢,٢٠																	He هيليوم ٢ ٤ —
2 2s2p	Li ليثيوم ٣ ٦,٩٤ ٠,٩٨	Be بريليوم ٤ ٩,٠١ ١,٥٧											B بورون ٥ ١٠,٨ ٢,٠٤	C كربون ٦ ١٢,٠١ ٢,٥٥	N نيتروجين ٧ ١٤,٠١ ٣,٠٤	O أكسجين ٨ ١٦,٠ ٣,٤٤	F فلور ٩ ١٩,٠ ٣,٩٨	Ne نيون ١٠ ٢٠,٢ —
3 3s 3p	Na صوديوم ١١ ٢٣,٠ ٠,٩٣	Mg ماجنيسيوم ١٢ ٢٤,٣ ١,٣١											Al ألومنيوم ١٣ ٢٦,٩٨ ١,٦١	Si سيليكون ١٤ ٢٨,١ ١,٩٠	P فوسفور ١٥ ٣١,٠ ٢,١٩	S كبريت ١٦ ٣٢,١ ٢,٥٨	CL كلور ١٧ ٣٥,٥ ٣,١٦	Ar أرجون ١٨ ٣٩,٩٥ —
4 4s 3d 4p	K بوتاسيوم ١٩ ٣٩,١ ٠,٨٢	Ca كالسيوم ٢٠ ٤٠,١ ١,٠٠	Sc سكانديوم ٢١ ٤٥,٠ ١,٣٦	Ti تيتانيوم ٢٢ ٤٧,٩ ١,٥٤	V فانديوم ٢٣ ٥٠,٩ ١,٦٣	Cr كروم ٢٤ ٥٢,٠ ١,٦٦	Mn منجنيز ٢٥ ٥٤,٩ ١,٥٥	Fe حديد ٢٦ ٥٥,٨ ١,٨٣	Co كوبالت ٢٧ ٥٨,٩ ١,٨٨	Ni نيكل ٢٨ ٥٨,٧ ١,٩١	Cu نحاس ٢٩ ٦٣,٥ ١,٩٠	Zn خارصين ٣٠ ٦٥,٤ ١,٦٥	Ga جاليوم ٣١ ٦٩,٧ ١,٨١	Ge جرمانيوم ٣٢ ٧٢,٦ ٢,٠١	As زرنيخ ٣٣ ٧٤,٩٢ ٢,١٨	Se سيلينيوم ٣٤ ٧٩,٠ ٢,٥٥	Br بروم ٣٥ ٧٩,٩ ٢,٩٦	Kr كريبتون ٣٦ ٨٣,٨ —
5 5s 4d 5p	Rb روبيديوم ٣٧ ٨٥,٥ ٠,٨٢	Sr سترونشيوم ٣٨ ٨٧,٦ ٠,٩٥	Y يتريوم ٣٩ ٨٨,٩ ١,٢٢	Zr زركونيوم ٤٠ ٩١,٢ ١,٣٣	Nb نيوبيوم ٤١ ٩٢,٩ ١,٦	Mo موليبدنم ٤٢ ٩٥,٩ ٢,١٦	Tc تكنيشيوم ٤٣ (٩٨) ١,٩	Ru روثينيوم ٤٤ ١٠١,١ ٢,٢	Rh روديوم ٤٥ ١٠٢,٩ ٢,٢٨	Pd بلاديوم ٤٦ ١٠٦,٤ ٢,٢٠	Ag فضة ٤٧ ١٠٧,٩ ١,٩٣	Cd كادميوم ٤٨ ١١٢,٤ ١,٦٩	In إنديوم ٤٩ ١١٤,٨ ١,٧٨	Sn قصدير ٥٠ ١١٨,٧ ١,٩٦	Sb أنتيمون ٥١ ١٢١,٧٥ ٢,٠٥	Te تيلريوم ٥٢ ١٢٧,٦ ٢,١	I يود ٥٣ ١٢٦,٩ ٢,٦٦	Xe زينون ٥٤ ١٣١,٣ —
6 6s (4f) 5d 6p	Cs سيزيوم ٥٥ ١٣٢,٩ ٠,٧٩	Ba باريوم ٥٦ ١٣٧,٣٣ ٠,٨٩	*La لانثانوم ٥٧ ١٣٨,٩ ١,١٠	Hf هافنيوم ٧٢ ١٧٨,٥ ١,٣	Ta تانتالم ٧٣ ١٨٠,٩ ١,٥	W تنجستن ٧٤ ١٨٣,٩ ٢,٣٦	Re رينيوم ٧٥ ١٨٦,٢ ١,٩	Os أوزميوم ٧٦ ١٩٠,٢ ٢,٢	Ir إريديوم ٧٧ ١٩٢,٢ ٢,٢٠	Pt بلاتين ٧٨ ١٩٥,١ ٢,٢٨	Au ذهب ٧٩ ١٩٧,٠ ٢,٥٤	Hg زئبق ٨٠ ٢٠٠,٦ ٢,٠٠	Tl ثاليوم ٨١ ٢٠٤,٤ ٢,٠٤	Pb رصاص ٨٢ ٢٠٧,٢ ٢,٣٣	Bi بزموث ٨٣ ٢٠٩,٠ ٢,٠٢	Po بولونيوم ٨٤ (٢١٠) ٢,٠	At أستاتين ٨٥ (٢١٠) ٢,٢	Rn رادون ٨٦ (٢٢٢) —
7 7s (5f) 6d	Fr فرانشيوم ٨٧ (٢٢٣) ٠,٧	Ra راديوم ٨٨ ٢٢٦ ١,١	**Ac ٨٩ ٢٢٧,٠ ١,١	Unq يونيلكواديوم ١٠٤ (٢٦١) —	Unp يونيلبنتيم ١٠٥ (٢٦٢) —	Unh يونيلهكسيم ١٠٦ (٢٦٣) —	Uns يونيلسبتيم ١٠٧ (٢٦١) —	١٠٨	Une يونيل أونيم ١٠٩ — —	١١٠	١١١	١١٢						

٦*	Ce سيريوم ٥٨ ١٤٠,١ ١,١٢	Pr براسيوديميوم ٥٩ ١٤٠,٩ ١,١٣	Nd نيوديميوم ٦٠ ١٤٤,٢ ١,١٤	Pm بروميثيوم ٦١ (١٤٥) ١,١٣	Sm ساماريوم ٦٢ ١٥٠,٤ ١,١٧	Eu يوروبيوم ٦٣ ١٥٢,٠ ١,٢	Gd جادولينيوم ٦٤ ١٥٧,٣ ١,٢٠	Tb تربيوم ٦٥ ١٥٨,٩ ١,٢	Dy دسبروزيوم ٦٦ ١٦٢,٥ ١,٢٢	Ho هولميوم ٦٧ ١٦٤,٩ ١,٢٣	Er إربيوم ٦٨ ١٦٧,٣ ١,٢٤	Tm ثوليوم ٦٩ ١٦٨,٩ ١,٢٥	Yb يتربيوم ٧٠ ١٧٣,٠ ١,١	Lu لوتيتيوم ٧١ ١٧٥,٠ ١,٢٧
٧**	Th ثوريوم ٩٠ ٢٣٢,٠ ١,٣	Pa بروتكتينيوم ٩١ ٢٣١ ١,٥	U يورانيوم ٩٢ ٢٣٨,٠ ١,٣٨	Np نبتونيوم ٩٣ ٢٣٧ ١,٣٦	Pu بلوتونيوم ٩٤ (٢٤٤) ١,٢٨	Am أمريكيوم ٩٥ (٢٤٣) ١,٣	Cm كوريوم ٩٦ (٢٤٧) ١,٣	Bk بركليوم ٩٧ (٢٤٧) ١,٣	Cf كاليفورنيوم ٩٨ (٢٥١) ١,٣	Es إينشتانيوم ٩٩ (٢٥٤) ١,٣	Fm فرميوم ١٠٠ (٢٥٧) ١,٣	Md مندليفيوم ١٠١ (٢٥٨) ١,٣	No نوبليوم ١٠٢ (٢٥٩) ١,٣	Lr لورنسيوم ١٠٣ (٢٦٠) —

الأكتينيدات *

اللانثانيدات *

* الأرقام التي بين قوسين تدل على الوزن الذري للنظير الأكثر استقراراً من العناصر المشعة.

- عناصر محضرة مخبرياً
- عناصر شبه معدنية
- عناصر لا معدنية
- غازات خاملة
- عناصر معدنية

إعداد: أ. د. عبدالرحمن عبدالله الورثان
أستاذ الكيمياء التحليلية – جامعة الملك سعود